
Bachelorarbeit

Herr
Tobias Räbler

**Untersuchung poröser Schichten
auf Glasbasis für biomedizinische
Sensoren**

Mittweida, 2013

Bachelorarbeit

Untersuchung poröser Schichten auf Glasbasis für biomedizinische Sensoren

Autor:
Herr

Tobias Räßler

Studiengang:
Physikalische Technik-Medizintechnik

Seminargruppe:
PT10wM-B

Erstprüfer:
Prof. Dr. Ralf Hinderer

Zweitprüfer:
Prof. Dr. Hans Roggendorf

Einreichung:
Mittweida, 30.09.13,

Bachelorthesis

Analysis of porous glass layers for biomedical sensor technology

author:

Mr.

Tobias Räblier

course of studies:

Physikalische Technik-Medizintechnik

seminar group:

PT10wM-B

first examiner:

Prof. Dr. Ralf Hinderer

second examiner:

Prof. Dr. Hans Roggendorf

submission:

Mittweida, 30.09.13

Bibliografische Beschreibung:

Räßler, Tobias:

Untersuchung poröser Schichten auf Glasbasis für biomedizinische Sensoren. – 2013. – 2 Seiten Inhaltsverzeichnis, 2 Seiten Abbildungsverzeichnis, 2 Seiten Literaturverzeichnis, 48 Seiten Inhalt, 25 Seiten Anlagen
Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät MNI, Bachelorarbeit, 2013

Referat:

Diese Arbeit enthält Methoden zur Erzeugung einer porösen Glasoberfläche. Bei dem speziellen Glas handelt es sich um ein Natriumborosilicatglas. Die Zusammensetzung des Glases wurde so gewählt, dass durch geeignete chemische und thermische Behandlungen eine Entmischung und somit eine Phasenseparation erfolgen kann. Durch diese Entmischung ist es möglich, einen porösen Glaskörper zu erhalten. Dabei wird mit dem sogenannten VYCOR-Prozess gearbeitet. Die anschließenden Untersuchungsmethoden wie die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop und die Durchführung einer Quecksilber-Intrusion, sollen die porösen Strukturen auf der Glasoberfläche bestätigen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli bis September 2013 am Institut für Physik, in der Arbeitsgruppe Anorganisch-Nichtmetallische Materialien an der Martin-Luther-Universität Halle angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Roggendorf für die sehr gute Betreuung, das gestellte Thema sowie für die zahlreichen Hilfestellungen, Tipps und hilfreichen Diskussionen.

Weiterhin möchte ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Bereitstellung der Arbeitsgeräte und Literatur sowie der Chemikalien danken.

Mein großer Dank gilt Herrn Dr. Karl-Heinz Felgner, Herrn Dipl.-Chem. Thomas Pfeiffer und Frau Dipl.-Phys. Melanie Dathe für die Einarbeitung in den Laboren und Hilfestellungen bei schwierigen Themen.

Für die Einarbeitung und Betreuung am Rasterelektronenmikroskop möchte ich mich bei Herrn Werner Lebek und Herrn Robert Roth sehr herzlich bedanken.

Ebenfalls möchte ich für die durchgeführten Analysen und die Erläuterung des Quecksilber-Intrusion-Verfahrens bei Frau Jenny Binas recht herzlich danken.

Bedanken möchte ich mich bei Frau Sybille Brinke für die Betreuung innerhalb des Chemielabores und die zahlreichen, sehr guten Tipps für die Arbeit mit Chemikalien.

Einen letzten herzlichen Dank möchte ich Prof. Dr. Ralf Hinderer aussprechen, der für Fragen während der Bachelorarbeit stets entgegenkommend war und mich sehr gut betreut hat.

Inhalt

Inhalt	1
Abbildungsverzeichnis	3
1 Einleitung	5
1.1 <i>Motivation und Schwerpunkt</i>	6
2 Grundlagen	9
2.1 <i>Struktur und Eigenschaften von Gläsern</i>	9
2.1.1 Struktur anorganischer Gläser	9
2.1.1.1 Netzwerkhypothese	10
2.2 <i>Struktur und Eigenschaften von Natriumborosilicatgläsern</i>	12
2.2.1 Vergleich zwischen Kiesel- und Boratgläsern	12
2.2.2 Einfluss von Natriumoxid auf Kieselgläser	13
2.2.3 Borsäureanomalie	13
2.2.4 Natriumborosilicatgläser	14
2.3 <i>Poröse Gläser</i>	15
2.3.1 Betrachtung der Entmischung im ternären System	15
2.3.2 Prozess zur Herstellung von porösen Gläsern	18
3 Material und Methoden	21
3.1 <i>Herstellungsprozess des Glases</i>	21
3.1.1 Schmelzen, Gießen und Anätzung	22
3.2 <i>Korrosion der Proben</i>	24
3.3 <i>Bestimmung der Glasübergangstemperatur</i>	26
3.3.1 Dilatometrie	26
3.3.2 Differenz-Thermoanalyse	27
3.4 <i>Sintern</i>	28
3.5 <i>Tempern</i>	28
3.6 <i>Extrahierung</i>	29
3.7 <i>Untersuchung der Porosität</i>	29
3.7.1 Rasterelektronenmikroskopie	29
3.7.2 Quecksilber-Intrusion	30

II	Inhalt
4	Ergebnisse33
4.1	<i>Massenverluste und Eindringtiefen nach den Korrosionsversuchen33</i>
4.2	<i>Sinterversuche.....36</i>
4.3	<i>Tempern38</i>
4.4	<i>REM-Untersuchungen.....39</i>
4.4.1	7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glas39
4.4.2	15/30/55 Na-B-Si-Glas40
4.4.3	Gebrochene Proben des 15/30/55 Na-B-Si-Glases43
4.4.4	Quecksilber-Intrusion47
5	Zusammenfassung.....51
6	Ausblick.....53
Literatur55
Anlagen57
Anlage Teil 1 :Gleichungen/Herleitungen LIX
Anlage Teil 2: REM-Aufnahmen LXIII
Selbstständigkeitserklärung.....	83

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schmelzkurve und Erstarrungskurve eines kristallinen Festkörpers	9
Abbildung 2: Vergleich der spezifischen Wärmekapazität zwischen kristallinen und glasigen Festkörpern	10
Abbildung 3: $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederverknüpfung in kristallisierter und amorpher Kieselsäure	11
Abbildung 4: Struktur des B_2O_3 -Glases	13
Abbildung 5: Einbau von Na_2O in die Boratstruktur	14
Abbildung 6: Vereinfacht dargestelltes Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 -System mit Glasbildungsbereich.	15
Abbildung 7: Phasendiagramm mit Anomaliegerade und dem Entmischungsbereich nach Molchanova	16
Abbildung 8: Darstellung des Entmischungsbereiches nach Haller	17
Abbildung 9: Asymmetrische Entmischungskuppel.	17
Abbildung 10: Herstellungsprozess für das VYCOR-Glas und einer porösen Oberflächenschicht	19
Abbildung 11: Ternäres Phasendiagramm mit Mischungslücke und Glaszusammensetzung.	21
Abbildung 12: Glasblock mit Probe	24
Abbildung 13: Laborofen für Korrosionsversuche	25
Abbildung 14: Dilatometerkurve des 15/30/55 Na-B-Si Glases	26
Abbildung 15: DTA Messung des 15/30/55 Na-B-Si Glases	27
Abbildung 16: Vakuuminterofen zum Sintern	28
Abbildung 17: Diagramm mit relativem Massenverlust der Plättchen in % als Funktion der Korrosionszeit.	34
Abbildung 18: Diagramm mit Eindringtiefe d als Funktion der Korrosionszeit. Diese Werte wurden berechnet.	34
Abbildung 19: Diagramm mit Massenverlust der Proben in % als Funktion der Korrosionszeit t_k mit LiCl	34
Abbildung 20: Diagramm mit Korrosionstiefe als Funktion der Korrosionszeit.	35
Abbildung 21: Probe B (H_2O 2 h) mit zerlaufender Oberfläche.	36
Abbildung 22: Probe F2 und I2 (LiCl 6 h und 16 h) mit kompakter Schicht.	36
Abbildung 23: Probe F und I (Betol Li-24 6 h und 16 h) mit Verfärbungen und Rissen.	37
Abbildung 24: Probe H von oben und unten (H_2O 16 h) mit erlaufendem Rand	37
Abbildung 25: Deformierte Probe nach 60-minütiger Sinterung.	37

Abbildung 26:7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glas vor und nach der Temperung mit Trübung.	38
Abbildung 27:15/30/55 Na-B-Si-Glas nach der Temperung.	39
Abbildung 28:7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glas mit Porensystem. Nach 30-minütiger Extrahierung.	39
Abbildung 29: Gebrochene Probe des 7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glases.	39
Abbildung 30:Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 16-stündiger Korrosion mit dest. Wasser.	41
Abbildung 31:Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 6-stündiger Korrosion mit LiCl.	41
Abbildung 32:Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 16-stündiger Korrosion mit LiCl mit poröser Oberfläche	42
Abbildung 33:Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 16-stündiger Korrosion mit Lithium-Wasserglas	43
Abbildung 34:Gebrochene Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 16-stündiger Korrosion mit LiCl.....	44
Abbildung 35:Gebrochene Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 48-stündiger Korrosion mit LiCl.....	44
Abbildung 36:Gebrochene Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 16-stündiger Korrosion mit LiCl und 60-minütiger Sinterung.	45
Abbildung 37:Vergrößerung der gebrochenen Probe nach 16-stündiger Korrosion mit LiCl und 60-minütiger Sinterung.	46
Abbildung 38:Gebrochene Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach-16 stündiger Korrosion mit LiCl und 30-minütiger Sinterung.	46
Abbildung 39:Kumulatives Volumen und Druck für das Hineinpressen des Quecksilbers	48
Abbildung 40:Kumulatives Porenvolumen und Porenradienverteilung der Probe 1.	49
Abbildung 41:Kumulatives Porenvolumen und Porenradienverteilung der Probe 2.	49
Abbildung 42:Kumulatives Porenvolumen und Porenradienverteilung der Probe 3.	49
Abbildung 43:Kumulatives Porenvolumen und Porenradienverteilung der Probe 4.	50
Abbildung 44:Diagramm mit Kumulativen Porenvolumen und Porendurchmesser der Proben.....	50
Abbildung 45-84:REM-Aufnahmen.....	63-82
Tabelle 1: Ergebnisse der Hg-Intrusions-Messungen.....	47

1 Einleitung

Bei Glas handelt es sich um einen nichtmetallischen, anorganischen Werkstoff. Es hat viele nützliche und außergewöhnliche Eigenschaften, die es für die Verwendung in der Industrie unentbehrlich macht. Betrachtet man Borosilicatgläser, stellt man fest, dass diese Gläser gegenüber Säuren, Wasser und Temperaturen eine hohe Beständigkeit aufweisen. Die meisten Gläser leiten bei Raumtemperatur den elektrischen Strom sehr schlecht und dienen somit als Isolatoren. Glasschmelzen werden als viskose Flüssigkeiten angesehen. Die Bildung von Glas liegt darin begründet, dass die Kristallisation und Keimbildung verhindert wird. Die Schnelligkeit des Abkühlvorganges ist dabei entscheidend. Im Laufe der Zeit wurde gezeigt, dass einige Materialien besonders geeignet sind, glasig zu erstarren. Dazu zählen insbesondere saure oxidische Verbindungen, wie z.B. Siliciumdioxid oder Bortrioxid. Diese Verbindungen werden Netzwerkbildner genannt. Man könnte sagen, dass es sich bei Glas um eine unterkühlte, eingefrorene Schmelze handelt. [13] Insbesondere poröse Gläser weisen eine Vielzahl von positiven Eigenschaften auf. Sie zeichnen sich durch eine hohe innere Oberfläche (bis zu $500 \text{ m}^2/\text{g}$) und hohe Porosität bis 40 % aus. [15] Diese Gläser besitzen eine sehr gute Temperaturbeständigkeit, wobei es möglich ist, sie für verschiedene Anwendungen bis zu 700°C zu verwenden. Sie sind außerdem gegenüber den meisten Chemikalien sehr beständig und verhalten sich im menschlichen Körper weitgehend inert und sind somit ungiftig. Aufgrund dieser Eigenschaften gibt es viele weitere Anwendungsfelder. Es kann zum Beispiel auch in der Katalyse für disperse Übergangsmetalle und deren Oxide, aufgrund der vorhandenen Porosität, eingesetzt werden. [16] Verfolgt man den Einsatz von porösem Glas in der Industrie, kann man feststellen, dass poröse Glaskugeln zur Trennung von Gasgemischen und zur Abtrennung organischer Verunreinigungen aus Gasen verwendet werden können. [17] Weiterhin ist es möglich, Stoffe aus Gasen oder Flüssigkeiten an der Oberfläche eines Festkörpers anzureichern. Dies bezeichnet man als Adsorption und wird in der Wasseraufbereitung genutzt. [18] Viele poröse Gläser werden besonders in der Landwirtschaft als Speichermedium für Insektenpheromone verwendet, um eine Kontrolle der Insektenpopulation in bestimmten Gebieten zu gewährleisten. [19]

Eine wichtige Anwendung für entmischte Gläser findet man in der Zahnmedizin. Dabei wird ein mit Silberionen dotiertes entmischtes Glas einem sogenannten keramischen Inlay beigemischt. Bei einem Inlay handelt es sich um eine im Labor hergestellte Zahnfüllung, die in den Zahn eingesetzt wird, um in der Regel Kariesfolgen zu behandeln und den dadurch entstandenen Zahndefekt zu rekonstruieren.

Das mit dem Glas gemischte Werkstück erfüllt insbesondere zwei wichtige Aufgaben: Es soll zum einen die Abriebsfestigkeit der Füllung erhöhen und zum anderen eine antibakterielle Wirkung durch die Silberionen erzielen. [20] Für die Forschung an der Universität dient poröses Glas als Modellsystem zur Untersuchung von Transportvorgängen sowie der Änderung von Stoffeigenschaften von Arzneimitteln, Flüssigkristallen und Oligomeren, die sich im Porensystem befinden. [3] Durch die Kombination einer variablen geometrischen Form, optischer Transparenz und einer flexiblen Oberfläche ist es möglich, poröse Glasmembranen für vielfältige Anwendungsbereiche der Biosensorik herzustellen. Die klassischen porösen Gläser zeichnen sich durch ein Porensystem mit Poren definierter Größe aus. Im Bereich der katalytischen Anwendungen, aber auch in der Medizintechnik, werden Materialien mit einer hierarchischen Porenstruktur verlangt. Die dabei entstehenden Mikro- und Mesoporen generieren eine hohe spezifische Oberfläche und wirken als „Funktionsporen“ in den entsprechenden Anwendungen. [1]

1.1 Motivation und Schwerpunkt

Prinzipiell sollte es möglich sein, durch eine Reihe geeigneter Behandlungsverfahren des speziell hergestellten Natriumborosilicatglases, eine Porosität zu erhalten und diese dann für biomedizinische Einsätze wie Sensoren bzw. Membranen zu verwenden. Diese Porosität wird anschließend mit verschiedenen Untersuchungsverfahren bestimmt, wie zum Beispiel die Bestimmung der Porengröße und Verteilung der Poren mittels Rasterelektronenmikroskopie und Quecksilberintrusion. Es sollte untersucht werden, ob ein Natriumborosilicatglas durch Oberflächenmodifikation zu einem porösen Substrat entmischt werden kann. Die dabei verwendeten Korrosionslösungen sind destilliertes Wasser, Lithiumchlorid (LiCl) und ein Lithium-Wasserglas der Firma Wöllner mit dem Namen Betol Li-24. Bei Wasser sollen Natriumionen in der Oberfläche durch Protonen ausgetauscht werden, so dass sich die Materialzusammensetzung des Glases der Mischungslücke nähert. Bei LiCl soll durch den Einbau von Lithiumionen die Mischungslücke vergrößert werden. Die dritte Korrosionslösung (Betol Li-24) enthält schon einen gewissen Anteil an SiO_2 . Die Lithiumwasserglas-Lösung soll die Netzwerkauflösung verhindern, so dass nur die Natriumanteile in Lösung gehen. Dieses Verfahren läuft nach dem sogenannten VYCOR-Prozess ab. Dieser Prozess bezeichnet die Herstellung von porösem Glas bei relativ niedrigen Temperaturen. Dazu wird das Glas in die gewünschte geometrische Form gebracht und anschließend unterschiedlichen chemischen und thermischen Belastungen ausgesetzt. Durch eine kontrollierte Thermobehandlung im Temperaturbereich zwischen 500 - 750 °C kann eine Phasenseparation erreicht werden.

Einer dieser gebildeten Phasen besteht praktisch vollständig aus SiO_2 . Die andere Phase stellt eine Alkaliboratphase dar. Die Zusammensetzung des Ausgangsglases sowie die Zeit und Temperatur der Behandlungen bestimmen das Ausmaß der Phasenseparation und damit das Porenvolumen/ Porendurchmesser des resultierenden porösen Glases. Danach wird die Alkaliboratphase durch eine saure Behandlung, wie z.B. mit Salzsäure (HCL) entfernt. Die dabei entstehenden Poren können in ihrer Größe von 1 bis 1000 nm variieren.

Zur Orientierung wird ein Glas hergestellt, bei dem bekannt ist, wann und unter welchen Bedingungen es entmischt.

2 Grundlagen

2.1 Struktur und Eigenschaften von Gläsern

2.1.1 Struktur anorganischer Gläser

Vergleicht man die Eigenschaften von glasigen und kristallinen Festkörpern, so stellt man fest, dass reine kristalline Festkörper eine definierte Schmelz-/Erstarrungstemperatur T_S besitzen. Wenn diese Temperatur durch Erwärmung erreicht wird, beginnt der Kristall zu schmelzen. Bei diesem Vorgang werden die Gitterbausteine durch thermische Schwingungen von ihren Gitterplätzen entfernt. Wird eine Schmelze bis zum Erstarrungspunkt abgekühlt, können sich Kristallisationskeime bilden und den Festkörper anschließend kristallisieren. Die Temperatur bleibt bei dieser Phasenumwandlung, im Falle kongruent schmelzender reiner Verbindungen, konstant und die thermische Energie beim Schmelzen wird in Form von Kristallisationsenergie wieder freigesetzt.

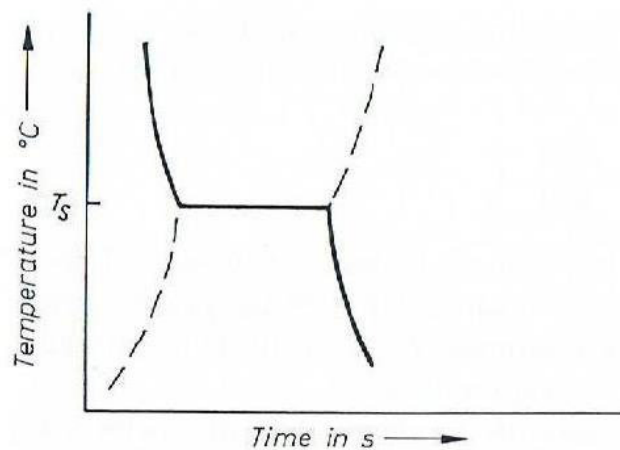


Abbildung 1: Schmelzkurve (gestrichelt) und Erstarrungskurve (durchgezogen) eines kristallinen Festkörpers.[1]

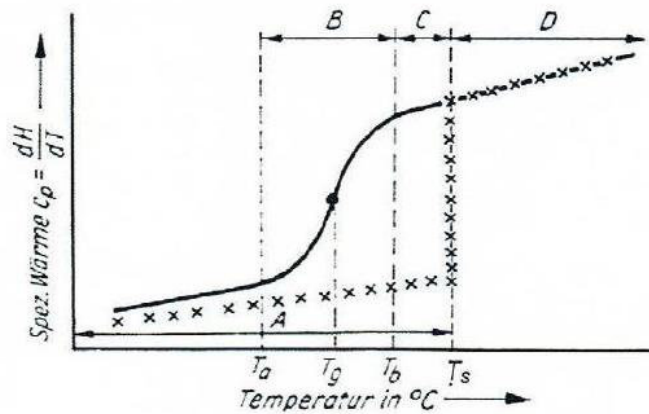


Abbildung 2: Vergleich der spezifischen Wärmekapazität zwischen kristallinen und glasigen Festkörpern. T_s =Schmelzpunkt des Kristalls, T_g =Glasübergangstemperatur, A=Kristall, B=Transformationsbereich, C=Unterkühlte Schmelze, D=Flüssige Schmelze.[1]

Wird das Glas betrachtet, erkennt man, dass es keine definierte Schmelztemperatur besitzt. Es existiert nur ein gewisser Schmelz- bzw. Transformationsbereich. Dabei ist die sogenannte Glasübergangstemperatur T_g charakteristisch. Die Glasübergangstemperatur ist die Temperatur, bei der Polymere (allerdings nur ganz oder teilweise amorphe Polymere) vom flüssigen oder elastischen, flexiblen Zustand in den glasigen oder spröden Zustand übergehen, sie wird daher auch Erweichungstemperatur genannt. In diesem Temperaturbereich ändern sich die Wärmeausdehnung sowie die Wärmeleitfähigkeit graduell. Die Glasübergangstemperatur kann mit Hilfe der Dilatometrie nach der DIN ISO 7884-8 ermittelt werden. Beim Abkühlvorgang einer Glasschmelze stellt man fest, dass sich die Schmelze auch unterhalb der Schmelztemperatur wie eine Flüssigkeit verhält und nur langsam zur Erstarrung neigt. Während der Unterkühlung nimmt die Viskosität sehr stark zu. Damit wird ein Wachstum potentieller Kristallisationskeime unterbunden, da die Bewegung der Gitterbausteine sehr eingeschränkt ist.

2.1.1.1 Netzwerkhypothese

Gläser bilden in der Regel ein Netzwerk aus. Dazu werden Netzbildner als Grundlage bereitgestellt. Bei diesen Verbindungen lassen sich Glasphasen ohne weitere Zusätze erzeugen. Nach weiteren strukturellen Untersuchungen wurde herausgefunden, dass die Anordnung um das Siliciumatom (bei SiO_2 -Gläsern) tetraedrisch in Form von SiO_4 -Baueinheiten besteht. Es existiert eine Nahordnung, eine Gruppierung von Teilchen um ein Bezugsteilchen. Wie bereits erwähnt, liegt dem SiO_2 -Glas der SiO_4 -Tetraeder zugrunde. Diese Tetraeder sind nach röntgenographischen Untersuchungen unregelmäßig zu einem Netzwerk zusammengeknüpft (Siehe Abbildung 3).

Dieses Netzwerk kann durch Alkaliionen unterbrochen werden.

Es wurde eine sogenannte Netzwerkhypothese von Zachariasen und Warren entwickelt. [9]. Dabei wurden 4 grundlegende Bedingungen aufgestellt, die eine oxidische Verbindung erfüllen muss, damit sie als Netzwurkbildner angesehen werden kann:

- Koordinationszahl (KZ), d.h. die Zahl der Nachbaratome, des Kations muss klein sein.
- Bindung des Sauerstoffatoms nicht mehr als an zwei Kationen.
- Verknüpfung der Sauerstoff-Polyeder ausschließlich über Ecken.
- Jedes Sauerstoff-Polyeder muss mit mindestens drei weiteren Polyedern verknüpft sein.

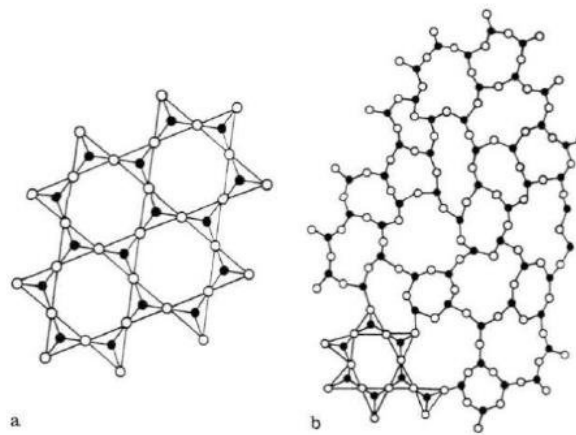


Abbildung 3: $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederverknüpfung in kristallisierter und amorpher Kieselsäure.[1]

Betrachtet man nun den Fall, dass in solchen Gläsern Kationen eingebaut werden, erfolgt eine Auftrennung der Sauerstoffbrücken. Bei Sauerstoffbrücken handelt es sich um eine Atomgruppierung, bei der entweder ein oder zwei Sauerstoffatome als Brücke zwischen zwei Metallatomen in einer metallorganischen Komplexverbindung enthalten sind. Dabei unterscheidet man den brückenbildenden Sauerstoff und den nicht-brückenbildenden Sauerstoff. Der Sauerstoff, der durch das Kation mitgeführt wird, nimmt eine freie Ecke, die sich aufgrund der Auftrennung bildet, in einem der beiden getrennten Tetraeder ein. Das Kation findet seinen Platz in dem entstandenen Hohlraum, der durch das Auseinanderklaffen des Netzwerkes entstanden ist.

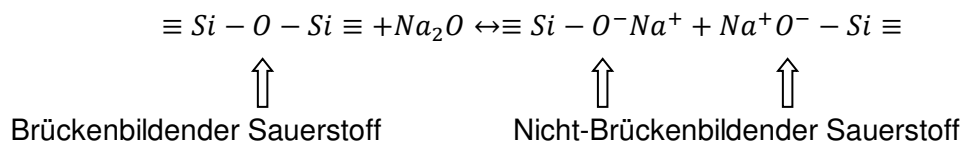
Die Ionen, die am Glasaufbau teilnehmen, wurden von W. H. Zachariasen in drei Gruppen eingeteilt:

- Netzwurkbildner (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_3 , GeO_2 , As_2O_3 , BeO mit KZ 3 oder 4), saure Oxide.
- Netzwurkwandler (Na_2O , K_2O , CaO , BaO mit KZ 6 oder größer), basische Oxide.

• Zwischenoxide (Al_2O_3 , MgO , ZnO , PbO , BeO mit KZ 4–6). Sie können als Bildner und als Wandler dienen.

Anhand dieser Kenntnis ist es möglich, die Glaseigenschaften zu beeinflussen.

Durch den steigenden Einbau von Kationen (Na^+ , Li^+ , K^+) erfolgt eine Trennung der Brücken des Grundnetzwerkes, um eine größere Beweglichkeit der Baueinheiten zu erreichen. Dadurch ist es möglich, die Viskosität zu beeinflussen sowie niedrige Schmelztemperaturen und elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen zu erhalten.



Beobachtet man die Glasbildung mit einem basischen Oxid als Netzwerkandler genauer, so kann man dies in vier Schritten zusammenfassen:

- Basisches Oxid liefert Oxidionen (O^{2-}).
- Oxidionen spalten Disiloxanbrücken teilweise: $\text{Si-O-Si} \rightarrow \text{Si-O}^- + \text{O}^- \text{Si}$.
- Positiv geladene Ionen diffundieren in die entstandenen negativ geladenen Räume. $\text{Si-O}^- + \text{O}^- + 2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Si-O}^- \text{Na}^+ + \text{O}^- \text{Na}^+ \text{Si}$.
- Bildung von Trennstellen. Wandler weicht das Netzwerk auf.

2.2 Struktur und Eigenschaften von Natriumborosilicatgläsern

2.2.1 Vergleich zwischen Kiesel- und Boratgläsern

Kieselglas ist das wichtigste und bekannteste oxidische Einkomponentenglas und kann als Basis für die meisten alltäglichen Gläser angesehen werden. Aufgrund seiner optischen Eigenschaften sowie chemischen und thermischen Beständigkeit, weist es eine hohe (technische) Bedeutung für den Alltag auf. Es besteht fast vollständig aus reinem Siliciumdioxid. Ein weiteres Einkomponentenglas ist das Boratglas. Aufgrund seiner Struktur besitzt es im Vergleich zum Kieselglas eine deutlich geringere Stabilität. Im reinen Boratglas liegt als Grundelement des Glasnetzwerkes eine trigonal-aplanare $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppe vor.

Jedes Borion ist dabei von drei Sauerstoffionen umgeben, welche sich in Form eines Dreiecks um das Borion anordnen. Verdeutlicht ist die Struktur in Abbildung 4

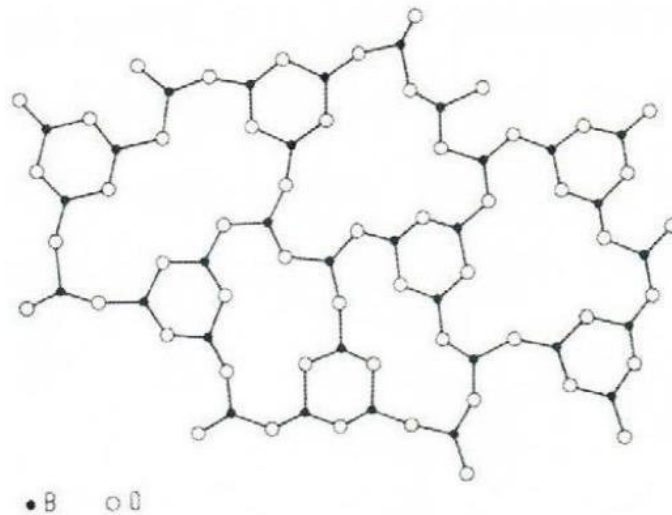


Abbildung 4: Struktur des B₂O₃-Glases.[22]

2.2.2 Einfluss von Natriumoxid auf Kieselgläser

Wie im Abschnitt 2.1.1.1 bereits erwähnt wurde, können Alkali- und Erdalkalioxide, die als Netzwerkandler fungieren, die Eigenschaften des Glases beeinflussen. Sie bewirken eine Aufspaltung des Netzwerkes und somit zu einer starken Verringerung der Schmelztemperatur des Kieselglases. Die chemische Beständigkeit nimmt dabei ab, während der thermische Ausdehnungskoeffizient zunimmt. Wird der Gehalt des Netzwerkwandlers in der Zusammensetzung erhöht, sinkt gleichzeitig die Viskosität des Glases. Das nun entstandene „Natriumsilicatglas“ ist wasserlöslich und kann in gelöster Form bei gleicher Temperatur, für die Papierindustrie als Bleichmittel verwendet oder als Korrosionsschutz in Waschmitteln zugesetzt werden. Es wird auch Natriumwasserglas genannt.

2.2.3 Borsäureanomalie

Die Boratgläser können einen hohen Na₂O-Gehalt in ihre Struktur einbauen. In dem System B₂O₃ kann bis zu 35 Mol-% Na₂O eingebaut werden. Aufgrund der Borsäureanomalie hat das Glas eine geringe thermische Ausdehnung. Diese Borsäureanomalie beschreibt den Wechsel von Borionen im Glasnetzwerk, das Bortrioxid (B₂O₃) enthält, von einer dreifachen Koordination zu einer vierfachen. Mit dem Wechsel sind enorme Eigenschaftsänderungen der Boratgläser verbunden. Durch die Zugabe von Netzwerkwandlern wird zunächst nicht die erwartete Trennung der Brücken vollzogen.

Es wird erst ein Koordinationswechsel des Bors zu einer vierfachen Koordination bewirkt. Dabei entstehen $[\text{BO}_4]^{5-}$ -Gruppen. Das führt zu einer Erhöhung des Vernetzungsgrades. Mit steigender Zugabe von Alkalien steigt die Anzahl der Boratome in der 4er Koordination. Erst ab Alkaligehalten über 14 und bis 22 Mol-% wird durch die weitere Zugabe die erwartete Brückensprengung erreicht und der Vernetzungsgrad nimmt wieder ab (Siehe Abbildung 5). [1]

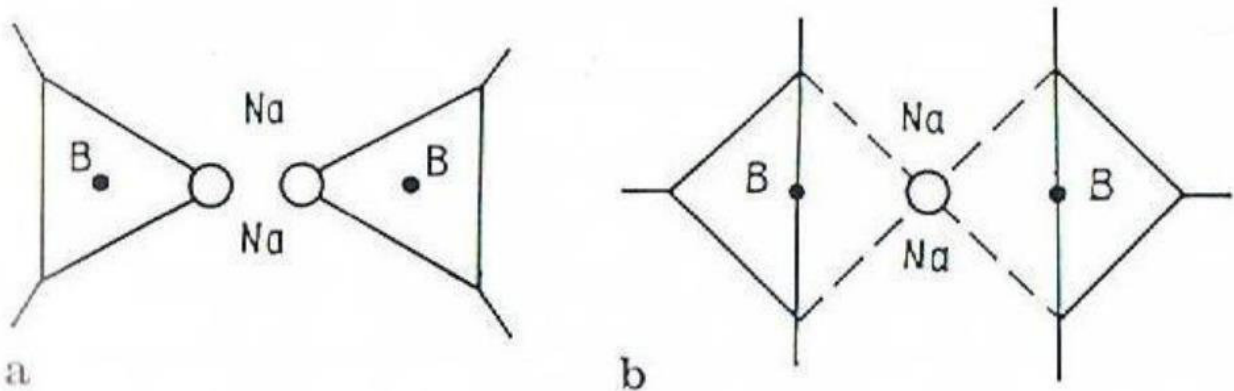
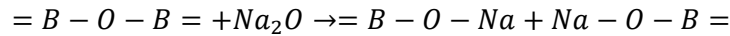


Abbildung 5:Einbau von Na_2O in die Boratstruktur a) Brückensprengung mit Ausbildung von Trennstellen, b) Ausbildung von $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern führt zur Verfestigung des Netzwerkes.[1]

2.2.4 Natriumborosilicatgläser

Es ist bekannt, dass ein B_2O_3 - SiO_2 System bei jedem Mischungsverhältnis zur Glasbildung neigen kann. Durch den Einbau von Natriumoxid wird die Festigkeit des Glases erhöht. Somit werden die $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder gebildet, welche anschließend in das Netzwerk eingebaut werden können. Dadurch wird vor allem die Struktur des Glases verfestigt. Die Natriumionen bewirken gleichzeitig den Ladungsausgleich. In einem ternären Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 -System gibt es nur einen bestimmten Bereich wo sich Glas bilden kann. (Siehe Abbildung 6). Das Natriumborosilicatglas weist eine hohe chemische Stabilität auf und besitzt einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Je nach Zusammensetzung kann es Entmischungserscheinungen aufweisen. [5]

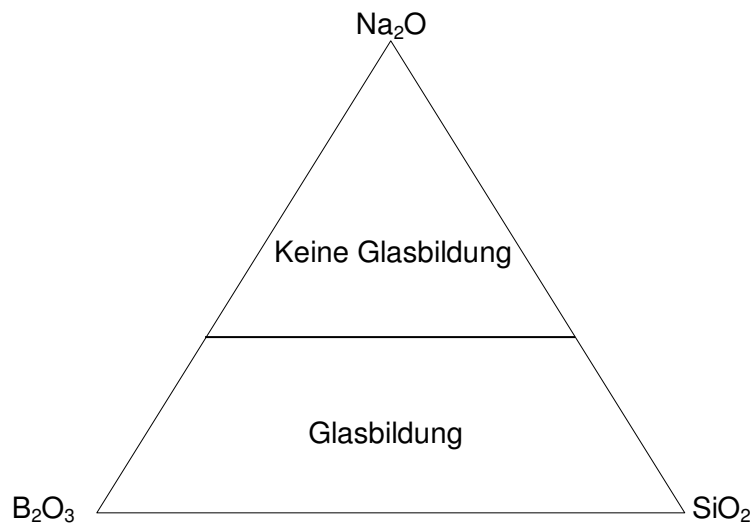


Abbildung 6: Vereinfacht dargestelltes Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 -System mit Glasbildungsbereich.

2.3 Poröse Gläser

Poröse Gläser werden durch Extraktionsprozesse hergestellt. Bei diesen Prozessen wird das Glas mit Säuren (z.B. HCl) oder anorganischen Salzlösungen (NaOH) behandelt. Durch ihre besonderen Eigenschaften gehören sie zu den am besten untersuchten und charakterisierten amorphen porösen Festkörpern. Sie weisen eine hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität auf. Der Porengrößenbereich dieser Gläser kann von 1 bis 1000 nm variieren.

2.3.1 Betrachtung der Entmischung im ternären System

Das ternäre Phasendiagramm eines Natriumborosilicatglases hat drei Randsysteme. Zum einen das Na_2O - B_2O_3 -System zum anderen das Na_2O - SiO_2 -System und B_2O_3 - SiO_2 -System. Das ternäre System zeigt eine klare Entmischungstendenz und enthält eine metastabile Mischungslücke mit einer kritischen Temperatur $T_{\text{KR}} = 760^\circ\text{C}$. [1] Die Mischungslücke bezeichnet bei einem Stoffgemisch einen potenziellen Zustandsraum. Das Stoffgemisch besitzt innerhalb dieses Raumes keinen stabilen Zustand. Ein Gemisch zerfällt dabei in mindestens zwei verschiedene Phasen mit sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen.

In der Abbildung 7 kann der Entmischungsbereich nach Molchanova [11] sowie die Anomaliegerade betrachtet werden. Dieser Entmischungsbereich ist der VYCOR-Bereich.

Es wird eine Ausgangszusammensetzung, die innerhalb der Mischungslücke des in der Abbildung 7 gezeigten ternären Phasendiagramms liegt, benötigt, um eine Phasentrennung zu erreichen. Dabei sollten die kritischen Temperaturen für die Entmischung bekannt sein. Sie liegen bei Borosilicatgläsern bei etwa 500 bis 760 °C. Sobald diese Voraussetzungen gegeben sind, wird das Glas thermobehandelt und es kann zu einer spinodalen Entmischung kommen. Eine spinodale Entmischung ist eine durchgehende zusammenhängende Entmischung der Borat-Silicatphase. Allerdings kann es dabei auch zu einer binodalen tropfenförmigen Entmischung kommen. Diese Entmischungsvorgänge sind meist mit mechanischen Spannungen verbunden. Deswegen wird versucht, so nah wie möglich an die Anomaliegerade zu gelangen, da dort eine nahezu spannungsfreie Entmischung stattfindet. Die Gerade beschreibt auch alle Zusammensetzungen bei der das $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis bei variablem SiO_2 Gehalt immer 16:84 beträgt.

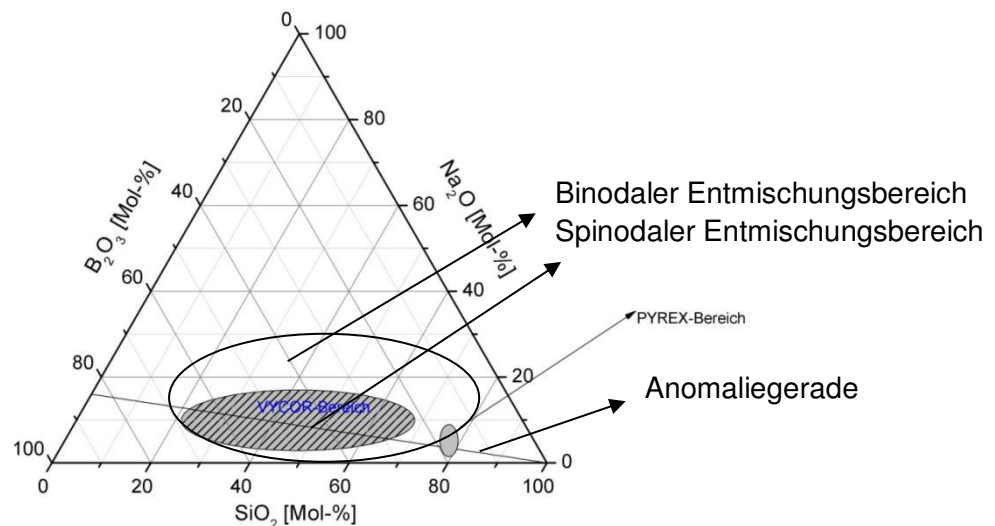


Abbildung 7: Phasendiagramm mit Anomaliegerade und dem Entmischungsbereich nach Molchanova.

Bei weiteren Untersuchungen fand Haller [4] heraus, dass die obere Grenze des Bereichs, indem eine Entmischung auftreten kann, bei fast 100 Mol-% SiO_2 liegt (Siehe Abbildung 8).

In diesem Entmischungsbereich kann erkannt werden, dass eine Separation des Glases in eine SiO_2 -reiche Glasphase und eine natriumreiche SiO_2 gesättigte Boratglasphase stattfindet.

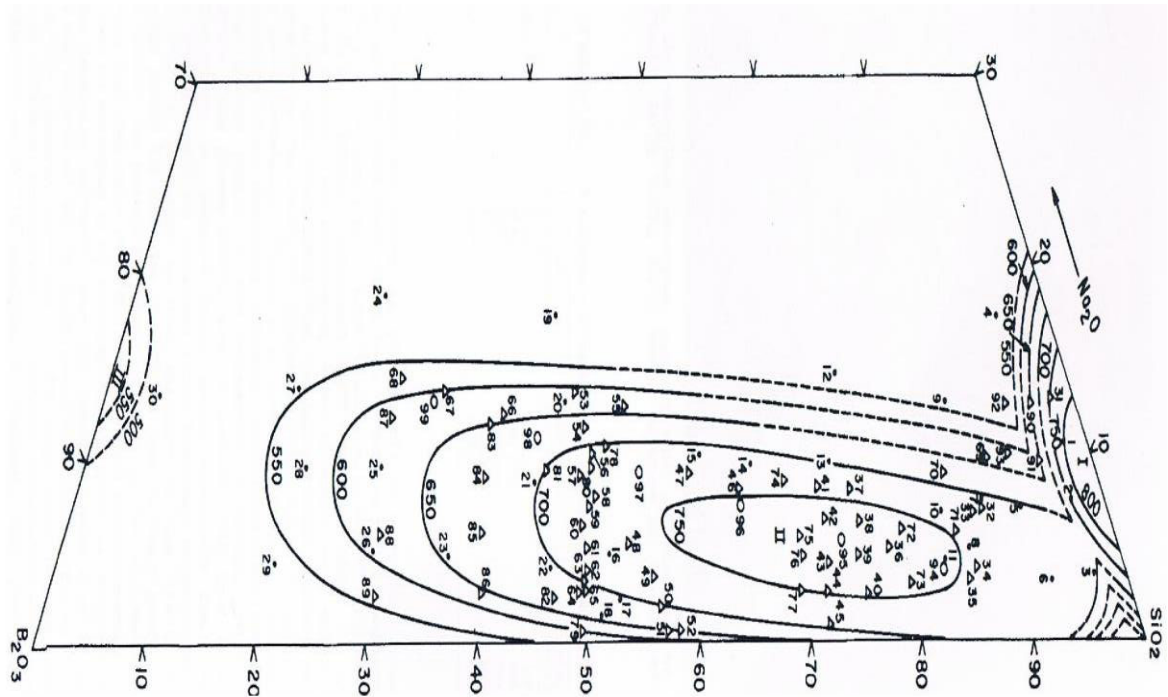


Abbildung 8: Darstellung des Entmischungsbereiches nach Haller.[4]

Betrachtet man nun einen Schnitt durch die Mischungslücke entlang der Anomaliegeraden des ternären Phasendiagrammes genauer, können die kritischen Temperaturen sowie der Gehalt und das Verhältnis der Komponenten genauer dargestellt werden (Siehe Abbildung. 9).

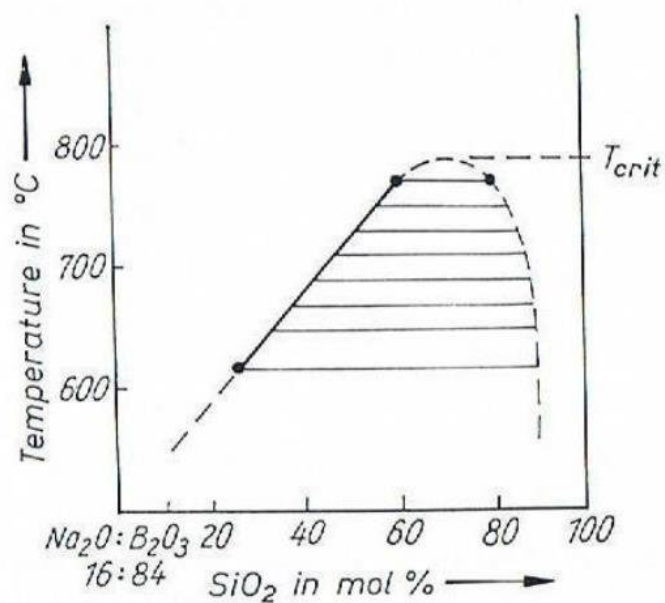


Abbildung 9: Asymmetrische Entmischungskuppel. Entmischungsbereich des $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Systems entlang der Anomaliegeraden aus Abbildung 7. Bei dieser kritischen Temperatur T_{crit} befindet sich die metastabile Mischungslücke.[1]

2.3.2 Prozess zur Herstellung von porösen Gläsern

Im Bereich der Glasbildungsregion treten in der Schmelze bereits Assoziate, gleichartige Moleküle zu größeren Molekülverbänden zusammengelagert, auf. Das führt zu angehäuften, strukturell ähnlichen Polyederverbänden. Diese Assoziate sind die Grundlage für die sogenannten VYCOR-Gläser. Bei einem VYCOR-Prozess wird die unterschiedliche Resistenz der unterschiedlichen Mikrophasen als Räume mit homogener Zusammensetzung gegenüber Wasser, Säuren oder Basen ausgenutzt. Durch das Tempern separiert sich die alkalireiche Boratphase von der Siliciumphase. Die Alkaliboratphase lässt sich mit Hilfe einer geeigneten Säure (z.B. HCL) aus dem phasengetrenten Stoff herauslösen. Die Porengröße dieser Mikrostruktur hängt von der Dauer und der Temperatur der Thermobehandlung ab. Je höher die Temperatur bzw. je länger die Thermobehandlung, desto größere Poren können entstehen. Eine der beiden Phasen ist gegenüber Säuren weniger stabil und kann daher fast vollständig aus dem Glas herausgelöst werden, ohne dabei die Geometrie des geformten Glaskörpers zu verändern. Bei diesem unter dem VYCOR-Prozess bekannten Verfahren wurde ein Patent eingereicht. [8] Dieses schützt den Zusammensetzungsbereich, der unter den Namen VYCOR-Bereich bekannt ist. Der VYCOR-Bereich schließt die Zusammensetzungen von 55-75 Mol-% SiO_2 , 20-35 Mol-% B_2O_3 und 5-10 Mol-% Na_2O ein und ist in der Abbildung 7 dargestellt.

Durch die nachfolgenden Schritte kann der VYCOR-Prozess beschrieben werden:

- Einschmelzen des Grundglases (Zusammensetzung im Bereich des VYCOR-Bereichs)
- Formgebung des Grundglases
- Thermobehandlung zur Entmischung
- Anätzen der Oberfläche
- Extraktionsprozess (Behandlung mit Säuren, anorganische Salzlösungen)
- Sintern und Tempern (nur für nicht-poröses Glas)

Durch diesen Prozess, insbesondere bei Entmischungstemperaturen über 580 °C ist es möglich, ein poröses Glas zu erhalten. Eine Zusammenfassung ist in der Abbildung 10 zu erkennen.

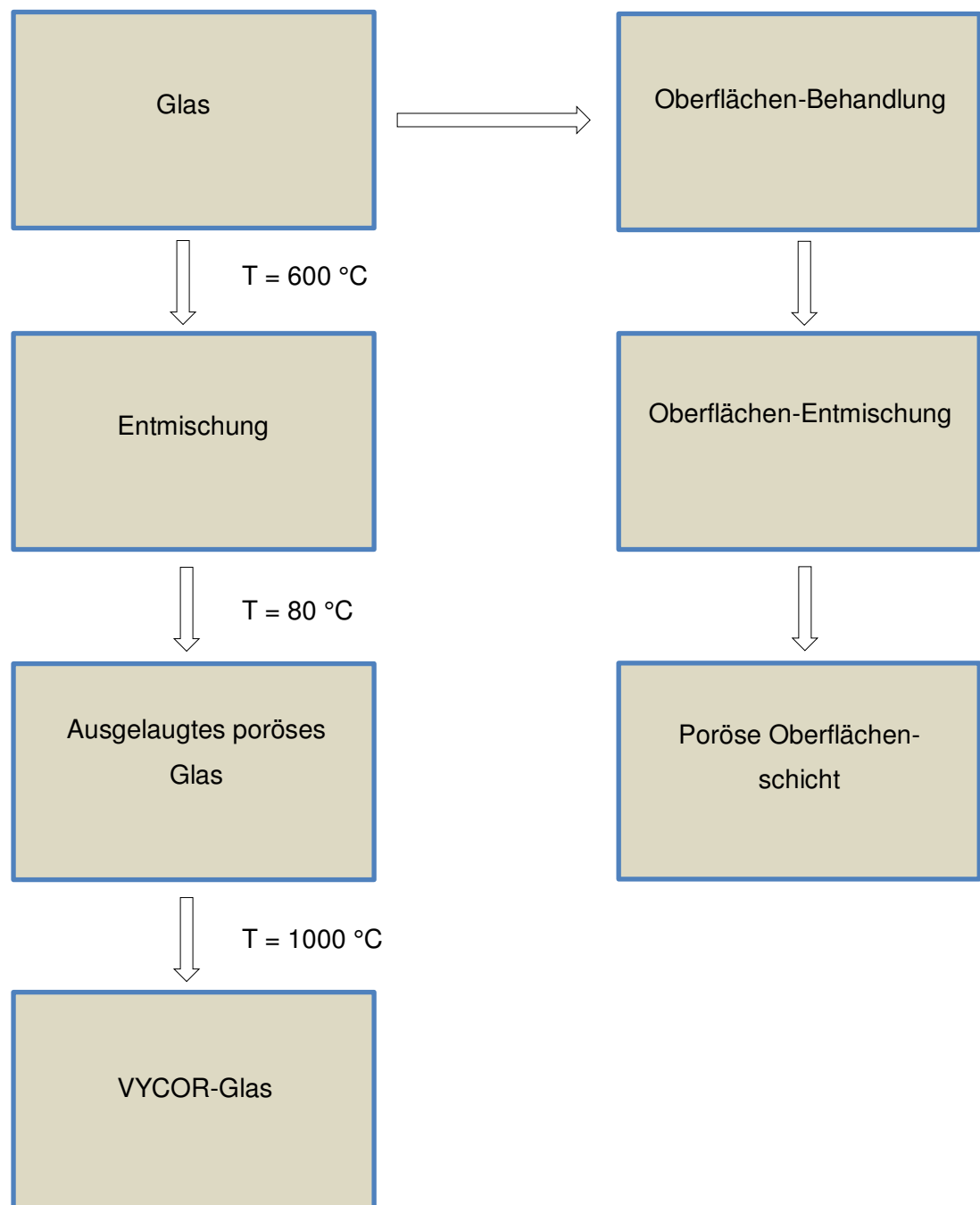


Abbildung 10: Herstellungsprozess für das VYCOR-Glas und einer porösen Oberflächenschicht

3 Material und Methoden

3.1 Herstellungsprozess des Glases

Nach der Orientierung anhand des Phasendiagrammes (Abbildung 11) werden zwei Gläser gefertigt, welche nahe der Mischungslücke bzw. des VYCOR-Bereiches liegen. Durch eine Auslaugung verschiebt sich die Zusammensetzung des Glases etwas weiter nach unten, um möglichst in den VYCOR-Bereich zu kommen. Diese Auslaugung erfordert eine Korrosion der Oberfläche oder des gesamten Glaskörpers. Bei Wasser soll ein Protonenaustausch stattfinden. So werden zum Beispiel Natriumionen von der Oberfläche abgetragen und gehen somit in Lösung, sodass sich die Materialzusammensetzung des Glases der Mischungslücke (VYCOR-Bereich) nähert. Bei LiCl soll durch den Einbau von Lithiumionen die Mischungslücke vergrößert werden. Damit ist es möglich die Wahrscheinlichkeit einer Phasenseparation zu erhöhen. Bei der Lithiumwasserglas-Lösung (Betol Li-24) soll eine Netzwerkauflösung verhindert werden, sodass nur die Natriumanteile in Lösung gehen. Das begünstigt unter anderem eine Porenbildung auf der Glasoberfläche bzw. die Porosität des Glases.

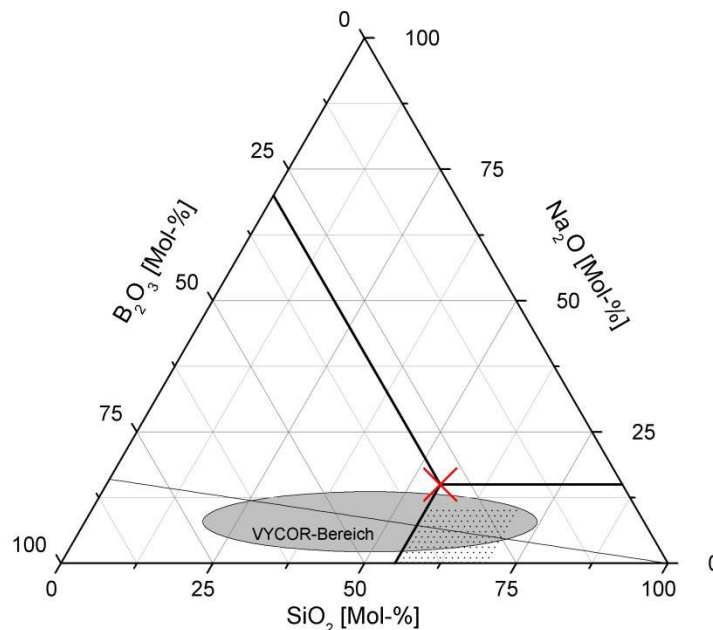


Abbildung 11: Ternäres Phasendiagramm mit Mischungslücke und Glaszusammensetzung. Das rote Kreuz ist die Zusammensetzung des 15/30/55 Na-B-Si Glases. Dieses Glas für die nachfolgenden Behandlungen verwendet.

Das erste Glas, das unter Anleitung selbst hergestellt wurde, hat die Zusammensetzung von:

30 Mol-% B_2O_3

15 Mol-% Na_2O

55 Mol-% SiO_2

Da die Angaben in Mol-% angegeben sind, war es nötig, diese in Ma.-% und anschließend in die eigentliche Masse der Rohstoffe umzurechnen. Die zugehörigen Berechnungen befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

Als Orientierung wurde ein weiteres Glas mit der folgenden Zusammensetzung bereitgestellt:

30,5 Mol-% B_2O_3

7,0 Mol-% Na_2O

62,5 Mol-% SiO_2

Bei diesem Glas ist es bekannt, unter welchen Bedingungen es entmischt. Dieses 7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glas soll bei den nachfolgenden Verfahren als Orientierung dienen und auch durch geeignete Methoden untersucht werden.

3.1.1 Schmelzen, Gießen und Anätzung

Unter Berücksichtigung der verdampfenden Anteile wurden folgende Einwaagen für einen 100 g Glasblock eingewogen:

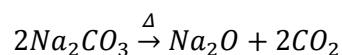
52,264 g SiO_2

33,693 g B_2O_3

25,570 g Na_2CO_3

0,202 g $NaNO_3$

Um Na_2O zu erhalten, wurde Na_2CO_3 eingewogen.



Mit einer Feinwaage wurden diese Massenanteile eingewogen und anschließend in einem Durchmischungsgefäß vermengt. Die anschließende Durchmischung in einem rotierenden Mischer dauerte 15 min. Die durchmischten Massen wurden anschließend in einen Platin-Rhodium-Becher bei 1450 °C aufgeschmolzen.

Die entstandene Schmelze wurde danach in einem kühlen Wasserbad abgeschreckt und der entstandene Glasblock wurde aus dem Tiegel geklopft. Zur Homogenisierung wurde der Glasblock auf einen weiteren Schmelzvorgang vorbereitet. Dazu wurde das Glas aufgebrochen und mittels einer hydraulischen Presse mehrfach zerkleinert. Nach der Zerkleinerung erfolgte mit Hilfe eines Magneten die Entfernung der Eisenspäne, die durch den Abrieb der Presse in das zerkleinerte Glas gelangten. Es entstanden kleine Glaskörner (ca. $< 1 \text{ mm}^3$), die erneut aufgeschmolzen wurden. Die entstandene Schmelze wurde auf sorgfältige Weise in einen Messingblock gegossen. Dabei war ein schnelles Gießen erforderlich, da sich die Schmelze bei Raumtemperatur sehr schnell abkühlt und an Viskosität zunimmt. Der Messingblock wurde so gelegt, dass ein Glasblock mit den Maßen von ca. $1 \text{ cm} \times 1,2 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ entstand. Der Gießvorgang verlief fast problemlos. Es ist darauf zu achten, dass durch eine Vielzahl von Zuschlagstoffen eine Änderung der Farbe und eine Trübung des Glases hervorgerufen werden kann. Die gängigsten Zuschlagstoffe sind die Oxide von Zink, Cadmium, Titan und Blei. Darüber hinaus werden kleinere Mengen an Läuter-, Fluß- und Entfärbemitteln eingesetzt, um diesen Zuschlagsstoffen entgegen zu wirken. Ein zu hoher Eisengehalt der natürlichen Rohstoffe führt zur Färbung des Glases, die bei Weißglas durch Zugabe von Oxidationsmitteln (KNO_3) oder färbende Stoffe (Manganoxid) entfernt werden muss. Als Läuterungsmittel wird Natriumnitrat (NaNO_3) verwendet. Um einen weiteren Abkühlvorgang in die Wege zu leiten, wurde der Glasblock in einem vorgeheizten Ofen mit einer Temperatur von $480 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min lang getempert und anschließend langsam abgekühlt. Die Temperatur des Ofens nahm dabei stetig bis auf Raumtemperatur ab, so können Spannungen, die sich im Glas befinden, verringert bzw. verhindert werden. Der erhaltene Glasblock wurde anschließend in 30 Plättchen mit den Maßen $16 \text{ mm} \times 14 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ gesägt. Aus dieser Anzahl wurden für jede Korrosion jeweils 9 ausgewählt. Nach dem Sägen wurden die Plättchen in einer Lösung mit $0,5 \text{ N HF}/1 \text{ N HNO}_3$ für 10 min angeätzt. Die Anätzung dient für eine fremdstofffreie Oberfläche. Für die erste Korrosion mit destilliertem Wasser wurden 9 Plättchen vorher vermessen, gewogen und anschließend mit einem Stück Angelschnur befestigt. Sie dient zur späteren Fixierung des Plättchens in dem Gefäß, in welchem sich die Lösung befindet.



Abbildung 12: Glasblock mit Probe (ca. 1,6 cm × 1,4 cm × 0,1 cm).

3.2 Korrosion der Proben

Für die Behandlungen der Proben wurden drei Korrosionsmittel gewählt. Der erste Korrosionsversuch beinhaltete die Verwendung von destilliertem Wasser. Der zweite Versuch wurde mit Lithiumchlorid durchgeführt, mit dem Hintergrund, dass durch den Einbau von Lithiumionen die Mischungslücke vergrößert werden kann. Der dritte Versuch beinhaltete die Behandlung mit Betol Li-24. Dabei handelt es sich um eine gesättigte Lösung, welche schon einen Anteil an SiO_2 enthält. Damit soll eine Netzwerkauflösung verhindert werden, so dass nur die Natriumanteile in Lösung gehen. Alle Proben werden in einem Laborofen bei 60 °C korrodiert. Pro Versuch werden 9 Plättchen, wovon jeweils drei dieser Proben für 2, 6 und 16 h in den oben genannten Korrosionsmitteln behandelt wurden, ausgewählt. Anschließend wird der Massenverlust der Glasproben nach der Korrosion bestimmt. Die Korrosionsversuche wurden mit einem Laborofen von der Firma Memmert durchgeführt.



Abbildung 13:Laborofen für Korrosionsversuche.

Zu einem späteren Zeitpunkt wird besonders auf die Verwendung von LiCl geachtet. Für die Behandlung dieser Proben bleibt die Temperatur des Laborofens konstant, jedoch erhöht sich die Korrosionszeit auf 48 und 72 h.

3.3 Bestimmung der Glasübergangstemperatur

3.3.1 Dilatometrie

Bei dem Verfahren der Dilatometrie nach DIN ISO 7884-8 handelt es sich um eine Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g und um die Darstellung der Längenänderung als Funktion der Temperatur eines Glases. Diese Temperatur kennzeichnet einen bestimmten Glasübergangsbereich von einem sprödelastischen zu einem viskosen Zustand des Glases. Mit diesem Verfahren kann die obere Temperaturgrenze bei verschiedener Anwendung des Glases bestimmt werden. Das Festlegen von Kühlprogrammen ist möglich. Dieses Verfahren lässt sich auf alle industriellen Massengläser anwenden. Je nach Art des Glases, liegt der Glasübergangstemperatur-Bereich zwischen Raumtemperatur und 1200 °C.

Die Transformationstemperatur ist die Temperatur, die sich durch den Schnittpunkt der jeweiligen Tangenten für den Tieftemperaturast und den Hochtemperaturast ergibt. Diese Transformationstemperatur wird bestimmt, indem die auf die Länge bei der Anfangstemperatur $T = l_0$ bezogene Längenänderung gemessen wird, die ein Stab (aus dem zu prüfenden Glas) bei Temperaturänderung erleidet. Die relative Längenänderung $\Delta l/l_0$ wird über die Temperatur aufgetragen und gemessen. Dadurch erhält man die Dilatometerkurve (Siehe Abbildung 14). Mit dieser Methode ist außerdem die Erfassung des dilatometrischen Erweichungspunkt $T_{e,dil}$ möglich. Bei dieser Temperatur ist die Viskosität des Glases so weit gesunken, dass es durch den Druck des Dilatometerstempels plastisch verformt wird. [6] Als Beispiel wird das im Praktikum hergestellte Glas mit einem Schubstangendilatometer (DIL 402C Netzsch) gemessen. Die Anpresskraft beträgt dabei laut ISO 78884-8 bei den Messungen 25 cN und die Aufheizrate a beträgt 10 K/min.

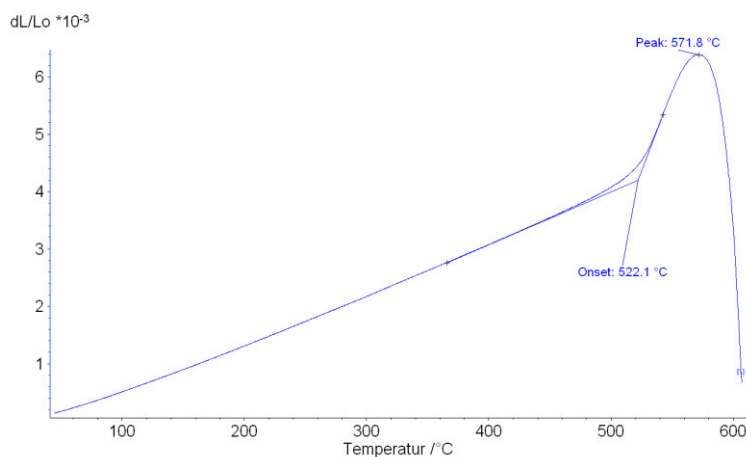


Abbildung 14: Dilatometerkurve des 15/30/55 Na-B-Si Glases. Relative Längenänderung als Funktion der Temperatur. Die Glasübergangstemperatur liegt bei diesem 15/30/55 Na-B-Si-Glas bei $T_g = 522,1 \text{ °C}$ und die Erweichungstemperatur bei $T_s = 571,8 \text{ °C}$.

3.3.2 Differenz-Thermoanalyse

Eine weitere Untersuchung zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist die Differenz-Thermoanalyse (DTA). Bei der DTA wird die Temperatur der zu untersuchenden Probe im Vergleich zur Temperatur einer Referenzsubstanz aufgenommen. Beide Proben werden in der DTA-Apparatur mit einer konstanten Rate aufgeheizt oder abgekühlt.

Das Referenzmaterial ist gegenüber seiner Umgebung chemisch inert und im gesamten Temperaturmessbereich stabil. Die auf der y-Achse aufgetragene Größe TG/% gibt die Masse in % an (Siehe Abbildung 15). Als Masse werden 100 g des zu untersuchenden Glases eingewogen. Als Referenz für die Messung wird zwischen Raumtemperatur und 750 °C Al_2O_3 (Korund) eingesetzt. Die Temperaturen von Probe und Referenz werden mit Hilfe von Thermoelementen gemessen.

Zur Ermittlung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wird durch eine Differenzschaltung der Thermoelemente die Differenz der zugehörigen Thermospannungen erfasst. Diese Spannungsdifferenz DTA/($\mu\text{V}/\text{mg}$) wird auch als Messsignal „bezeichnet“. Der Pfeil am Rand der roten Achse zeigt nach unten. Diese Richtung kennzeichnet aufgrund der Kristallisation oder Entmischung einen exothermen Effekt. Die Einheit $\mu\text{V}/\text{mg}$ sagt etwas über die Größe des kalorischen Effektes aus. Besonders wird hierbei der Punkt bei 564,3 °C betrachtet. Bei dieser Temperatur findet der Übergang des Glases vom festen in den viskosen Zustand statt.

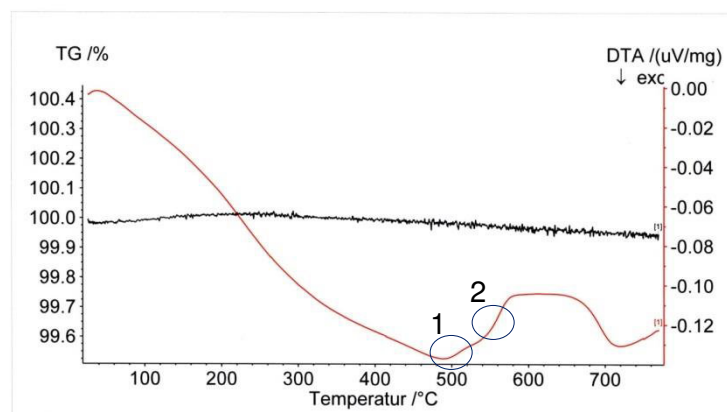


Abbildung 15: DTA Messung des 15/30/55 Na-B-Si-Glases. Anhand dieser Abbildung kann erkannt werden, dass es zwei Glasübergangstemperaturen T_g gibt. Es bedeutet, dass dieses 15/30/55 Na-B-Si-Glas schon 2 Phasen besitzt und eventuell während des Schmelzvorganges entmischt sein könnte.

3.4 Sintern

Um die aufgeraute Oberfläche nach der Korrosion zu glätten, werden die Proben bei einer geeigneten Temperatur in einem Vakuumofen gesintert. Aus der vorherigen Praktikumsarbeit [23] wurde die Sintertemperatur von 820 °C gewählt. Diese Temperatur lieferte laut der Praktikumsarbeit ein Ergebnis. Die Temperatur liegt oberhalb der Transformations-temperatur, die dilatometrisch bestimmt wurde (siehe Abbildung 14). Eine Haltezeit von 30 s wurde für die ersten Sinterversuche gewählt, da es sonst zum Verlaufen der Proben kommen könnte. Anschließend wird die Haltezeit bei einigen Proben auf 10, 30 und 60 min erhöht. Die Sinterungen wurden mit einem Vakuumsinterofen von der Firma Linn, Electro-Therm aus Bad Frankenhausen durchgeführt.



Abbildung 16: Vakuumsinterofen zum Sintern.

3.5 Tempern

Für die nachfolgenden Untersuchungen ist es wichtig, vorher die Proben bei einer bestimmten Temperatur zu behandeln. Durch den Temperprozess soll die Oberfläche der Proben zur Entmischung gebracht werden. Die optimale Temperatur der Thermobehandlung lässt sich anhand des Phasendiagrammes ermitteln. Auch hier wurden die optimalen Parameter aus der vorherigen Praktikumsarbeit [23] entnommen. So werden zunächst für die Behandlung der Proben des 15/30/55 Na-B-Si-Glases eine Temperatur von 600 °C und eine Haltezeit von 60 min gewählt. Die Aufheizrate beträgt dabei $a = 10 \text{ K/min}$.

Für die Behandlung des zweiten Glases (7/30,5/62,5 Na-B-Si Glas,) wurde die gleiche Temperatur, aber eine Haltezeit von 24 h gewählt (Siehe Unterkapitel 3.1). Bei den nachfolgenden Proben, die ausschließlich mit LiCl korrodiert werden, variiert die Haltezeit zwischen 2, 4 und 8 h.

3.6 Extrahierung

Nachdem die Temperung erfolgt ist, wird eine Extrahierung durchgeführt. Mit einer 3 N HCL-Lösung soll die Natriumboratphase aus dem Glas herausgelöst werden. Durch das Herauslösen wird die eigentliche Porosität erreicht. Die Temperatur während dieser Behandlung beträgt 30 °C.

Die Proben des Na-B-Si-Glases mit den Bestandteilen von 7/30,5/62,5 wurden bei 30 °C und bei unterschiedlichen Zeiten von 30 min, 60 min und 120 min extrahiert (Siehe Unterkapitel 3.1).

3.7 Untersuchung der Porosität

3.7.1 Rasterelektronenmikroskopie

Um eine vorhandene Porosität nachzuweisen sowie Aussagen über die Struktur und Oberflächenbeschaffenheit zu treffen, wird die Untersuchung mit einem Transmissions-Rasterelektronenmikroskop (abgekürzt „REM“) durchgeführt. Dabei wird die Probe mit einem sehr dünnen, fokussierten Elektronenstrahl abgetastet. Dieser wechselwirkt mit der Oberfläche des Materials. Dabei werden Elektronen zurückgestreut und Sekundärelektronen erzeugt. Mit einem geeigneten Detektor können die verhältnismäßig langsamen, d.h. energiearmen Sekundärelektronen erfasst werden. Bei diesem speziellen Detektor handelt es sich um einen „Everhart-Thornley-Detektor“. Er besteht aus einem Szintillator in einem Faraday-Käfig und einem Photomultiplier. Die Elektronen erzeugen im Szintillator Photonen durch Lumineszenz. Anschließend werden die Elektronen vom Photomultiplier aufgenommen, verstärkt und in einen Spannungsimpuls umgewandelt. Durch die seitliche Anbringung des Detektors zur Probe entsteht der gewünschte Kontrast. Die Seite, die vom Detektor abgewandt ist, erscheint deutlich dunkler und bewirkt einen Abschattungs-kontrast. Da die Sekundärelektronen in den oberflächennahen Schichten erzeugt und in alle Raumrichtungen abgestrahlt werden, müssten sie anschließend auf ihrem Weg zum Kollektor (des Detektors) durch das gesamte Material gelangen. Dadurch kommt es zu Absorptionen und somit auch zu einer geringeren Intensität. Je nach Stärke des in der Probekammer angelegten Vakuums, kann zwischen der klassischen Rasterelektronen-

mikroskopie und der atmosphärischen Rasterelektronenmikroskop unterschieden werden. Während ein Hochvakuum bei dem klassischen REM in der Messkammer herrscht, wird das atmosphärische REM bei Drücken von 1 bis 10 hPa betrieben. Das klassische REM erzeugt eine deutlich höhere Auflösung als das atmosphärische REM, was dadurch begründet ist, dass der Elektronenstrahl nicht durch Gasmoleküle in der Probenkammer behindert wird. Ein Nachteil der REM-Untersuchung ist, dass mit längeren Vorbereitungszeiten zu rechnen ist. Der gesamte Probenraum muss bis zum Hochvakuum evakuiert und nichtleitende Glasproben müssen vorher mit einer dünnen Edelmetallschicht bedampft werden. Durch diese Beschichtung wird die Oberfläche der Probe leitfähig und elektrostatische Aufladungen, die das Bild beeinflussen, werden verhindert. Die Proben werden vor der eigentlichen Untersuchung mit einer etwa 10 nm dünnen Goldschicht besputtert. Gold eignet sich aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und chemischen Stabilität als Beschichtungsmaterial. Das verwendete Besputterungsgerät ist hierbei das „Edwards Sputter Coater S150B“. Für den Kontakt wurde eine feine Linie mittels Leitsilber auf der Oberfläche aufgebracht. Das REM wird ein „JSM-6300 SCANNING MICROSCOPE“ der Firma JEOL aus Japan wird dabei verwendet. Die Beschleunigungsspannung beträgt während der Untersuchung 15 kV und der in der Probenkammer bestehende Druck wird auf 10 hPa eingestellt.

3.7.2 Quecksilber-Intrusion

Ein weiteres wichtiges Verfahren zur Charakterisierung poröser Materialien ist die „Quecksilber-Intrusion“. Sie dient zur Bestimmung der Porenradien im Bereich zwischen 3,5 und 15000 nm. Das dabei verwendete Material ist Quecksilber. Bei diesem Element handelt es sich um eine nicht-benetzende Flüssigkeit, welche unter Druck in die Poren des zu untersuchenden Materials gepresst wird. Die Proben werden mittels des Gerätes Pascal 140 Series befüllt und mit dem Gerät Pascal 440 Series vermessen. Beide Geräte sind von der Firma Porotec aus Hofheim am Tanus. Die Proben werden bei 120 °C mit einer Zeit von 24 h vorgetrocknet. Anschließend werden sie in ein Messdilatometer gefüllt, wo sie bei Raumtemperatur im Gerät Pascal 140 Series für 20 min im Vakuum entgast werden, bevor sie mit Quecksilber unter Normaldruck befüllt werden. Je kleiner die Poren sind, desto größer ist der Druck, der angelegt werden muss, um das Quecksilber in die Poren zu pressen. Dabei besteht eine indirekte Proportionalität zwischen dem Druck p und Porenradius r_p . Dies wird in der Washburn-Gleichung unter Annahme zylindrischer Poren beschrieben:

$$r_p = \left(2 \frac{\sigma}{p}\right) \cos \theta$$

(r_p = Porenradius; σ = Oberflächenspannung; p = Druck; θ = Kontaktwinkel)

Gemessen wird das Gesamtvolumen, das bei einem bestimmten Druck p_i in alle Poren mit dem Radius $r_{p,i}$ gepresst wurde. Für jeden einzelnen Druck kann ein Porenradius mit der obigen Gleichung ermittelt werden. Da das beschriebene Gerät für einen maximalen Druck von 4000 bar ausgelegt ist, liegt die theoretische Erfassungsgrenze bei einem Radius $r_p = 3,9$ nm. Die Porenoberfläche wird aus der Summe der einzelnen, sich für jeden bestimmten Druck ergebenden Mantelflächen berechnet.

Es gilt, unter Annahme zylindrischer Poren, folgende Gleichung:

$$A_{M,i} = \frac{2V_i}{r_i}$$

($A_{M,i}$ = Mantelfläche; V_i = intrudiertes Volumen bei Druck p_i ; r_i = Porenradius der Poren)

Diese Methode der Quecksilber-Intrusion beruht auf Annahmen, die zu Problemen führen können. Die Poren werden als ideale Zylinder angesehen. Sobald Abweichungen bezüglich der Zylinderform auftreten, können die Porengrößenverteilungen und die spezifische Oberfläche verfälscht werden.

Da es bei der Intrusion zu einer Kompressibilität des Quecksilbers und der Messapparatur kommt, ist eine Hysterese zwischen Intrusions- und Extrusionskurve zu beobachten.

Hinzu kommt, dass bei der Extrusion nicht alles Quecksilber wieder freigesetzt wird.

4 Ergebnisse

4.1 Massenverluste und Eindringtiefen nach den Korrosionsversuchen

In diesem Teil werden die Ergebnisse und Auswertungen der ersten Versuche mit destilliertem Wasser, Lithiumchlorid und Lithium-Wasserglas Betol Li-24 mit einem Siliciumgehalt von 23,95 % beschrieben. Anhand dieser Ergebnisse, bei denen eine Porosität festgestellt wird, können optimale Bedingungen und Parameter, die die größte Wahrscheinlichkeit für eine Porosität versprechen, gewählt werden. Wie im Unterkapitel 3.1. erwähnt, soll sich die Materialzusammensetzung des Na-B-Si-Glases durch die Behandlungen mit destilliertem Wasser und dem Herauslösen von Natriumionen, der Mischungslücke (VYCOR-Bereich) nähern. Mit der Behandlung mit LiCl soll der Bereich der Mischungslücke vergrößert werden, um die Wahrscheinlichkeit für eine Entmischung während des Temperns zu erhöhen. Mit der Lithium-Wasserglas-Lösung soll die Netzwerkauflösung verhindert werden, sodass lediglich die Natriumanteile in Lösung gehen. Nachdem alle Proben einer Korrosion unterzogen und ausgelaugt wurden, sollte zunächst der Masseverlust bestimmt werden.

Für die ersten drei Versuche mit destilliertem Wasser, Lithiumchlorid und Betol-Li24 sind in der Abbildung 17 die Massenverluste dargestellt. Dieses Diagramm erläutert, dass sich der größte Massenverlust bei der Behandlung mit destilliertem Wasser aufzeigt. Der relative Massenverlust liegt bei 1,91 %. Daraus kann geschlossen werden, dass bei dem Versuch ein Protonenaustausch erfolgt ist, da gewisse Anteile an Ionen in Lösung gegangen sind. Der relative Massenverlust bei der Behandlung mit LiCl liegt bei 1,76 %. Ob sich bei dieser Behandlung die Mischungslücke vergrößert hat, kann jedoch noch nicht festgestellt werden. Den niedrigsten Verlust weist der Versuch mit Betol Li-24 auf. Es ergab sich ein relativer Massenverlust von 0,77 %. Es kann sogar erkannt werden, dass der Massenverlust in den negativen Bereich übergeht. Daraus kann geschlossen werden, dass sich der Massenanteil nach 2 h Korrosionszeit erhöht hat. Da das Betol Li-24 eine gesättigte Lösung ist, war zu vermuten, dass bei diesem Versuch der geringste Massenverlust auftrat. Die Anteile (Si, B, Na) der Probe konnten somit nicht in die Lösung gelangen, und wenn, dann nur zu einem sehr geringen Anteil.

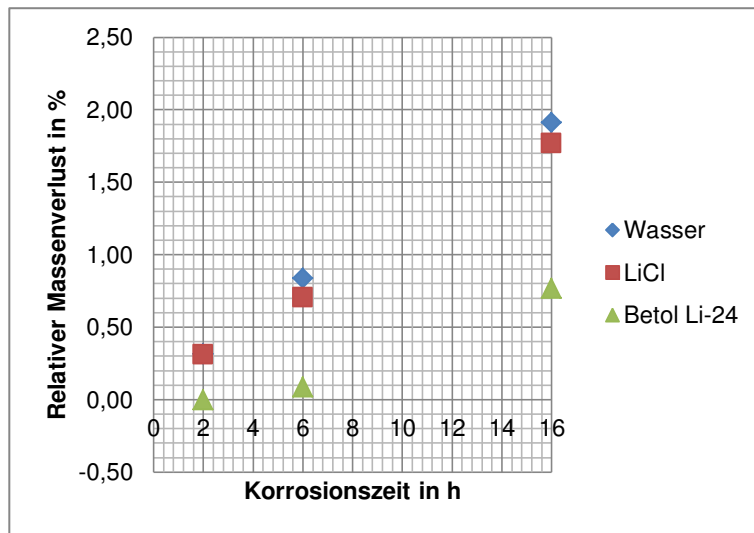


Abbildung 17:Diagramm mit relativem Massenverlust der Plättchen in % als Funktion der Korrosionszeit.

In dem Diagramm der Abbildung 18 ist die Korrosionstiefe in das Material als Funktion der Korrosionszeit dargestellt. Es kann erkannt werden, dass nach einer Korrosion von 16 h mit destilliertem Wasser die tiefste Korrosion von ca. 29,6 μm ermittelt wurde. Berechnet wurde die Korrosionstiefe mit der Gleichung im Anlagenteil 1. Die Behandlung mit LiCl lieferte ebenfalls nach 16 h die größte Korrosionstiefe von ca. 26,2 μm . Bei der Lithium-Wasserglaslösung wurde eine Korrosionstiefe nach 16 h von ca. 11,7 μm festgestellt.

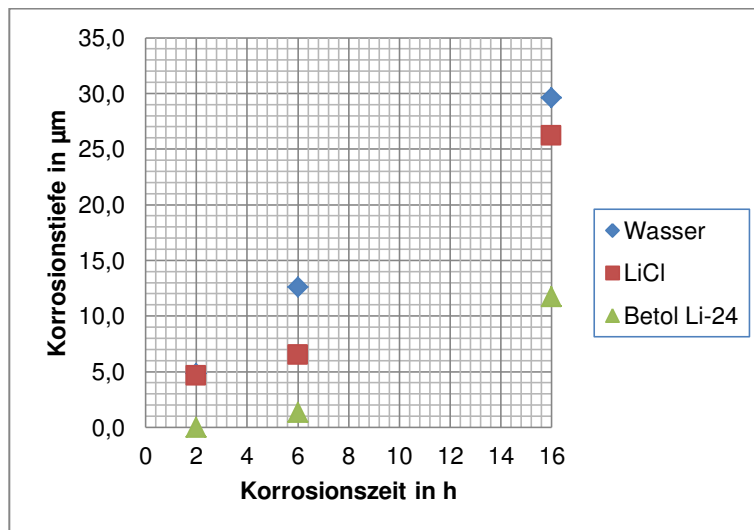


Abbildung 18:Diagramm mit Korrosionstiefe als Funktion der Korrosionszeit. Diese Werte wurden berechnet. Siehe Anlage Teil 1.

Es folgen die Ergebnisse und Auswertungen der weiteren Versuche mit Lithiumchlorid. Es werden weitere Proben ausschließlich mit Lithiumchlorid behandelt und auf poröse Strukturen sowie Entmischungsvorgänge untersucht. Die Zeitintervalle während der Korrosion betragen 16, 42 und 72 h.

Die Korrosionstemperatur beträgt erneut 60 °C. Auch hier müssen die Massenverluste notiert werden. Das folgende Diagramm der Abbildung 19 liefert einen Überblick. Der niedrigste Massenverlust beträgt nach 16 h ca. 2,96 %. Der größte Verlust ist nach 72 h mit 4,84 % zu verzeichnen.

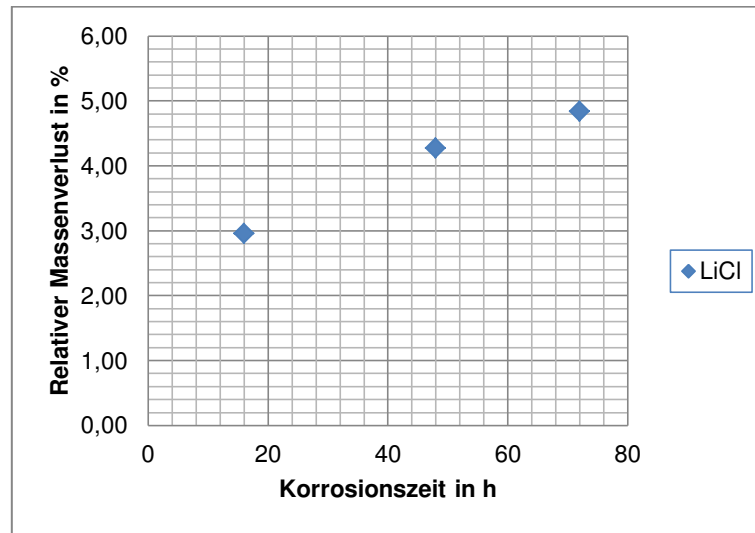


Abbildung 19:Diagramm mit Massenverlust der Proben in % als Funktion der Korrosionszeit. Wie im Diagramm zu erkennen ist, steigt der Massenverlust mit zunehmender Korrosionszeit an.

Auch in der Abbildung 20 kann erkannt werden, dass die tiefste Korrosion nach der längsten Zeit von 72 h entstanden ist. Nach 72 h wurde eine Korrosionstiefe (mit den Gleichungen aus dem Anlagenteil 1.2) d von ca. 31,4 μm berechnet.

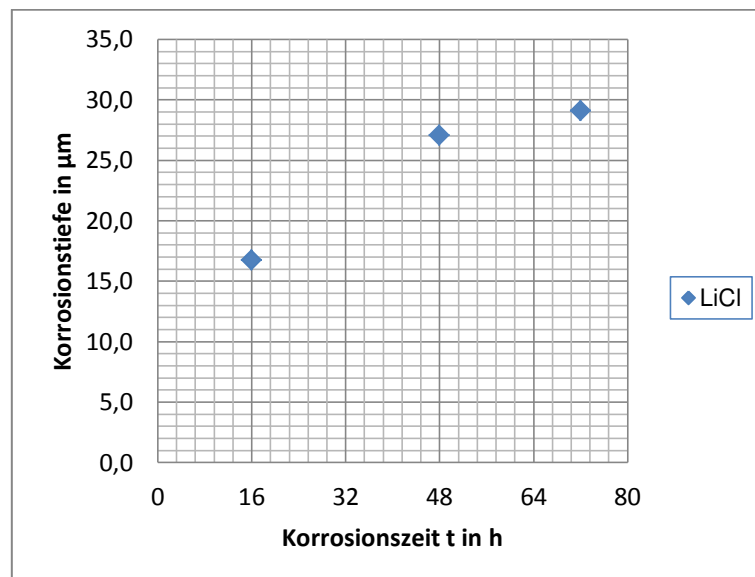


Abbildung 19:Diagramm mit Korrosionstiefe als Funktion der Korrosionszeit.

4.2 Sinterversuche

Nach dem ersten Versuch mit der Probe B (Abbildung 21) wurde ermittelt, dass 60 s Haltezeit bei 820 °C etwas zu hoch ist. Die Probe war leicht zerlaufen und ein Teil der Korrosionsschicht hat sich auf den Tiegel abgesetzt. Somit wurde für die weiteren vier Sinterversuche eine Haltezeit von 30 s gewählt. Der dritte Versuch wurde mit den Proben F2 (Abbildung 22) und H (Abbildung 24) durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Ränder der Probe H etwas zerlaufen sind. Im Zentrum bildet die Schicht eine Form, die an die Befestigung der Angelschnur erinnert. Diese Schicht lässt sich durch einfaches Kratzen entfernen. Die Probe F2 zeigt ebenfalls eine minimale Verfärbung. Die Unterseite ist kompakt und lässt sich kaum durch einfache mechanische Einwirkungen entfernen. Die Probe I2 (Abbildung 22) zeigt eine kompakte Schicht mit wenigen Unebenheiten, die durch minimale mechanische Ansprüche entstanden sein können.

Mit dem Auge konnte eine grauschwarze Färbung der Proben F und I (Abbildung 23) festgestellt werden. Es wird angenommen, dass die Färbung von dem verwendeten Platin-Rhodium-Becher (insbesondere von Rhodium), welcher zum Beginn des Schmelzvorganges verwendet wurde, stammt. Ansonsten ist bei der Probe F eine kompakte Oberfläche entstanden. Die Probe I zeigt einige Risse, die durch das Sintern entstanden sein könnten. Diese Proben wurden mit einer Lupe vergrößert.



Abbildung 20: Probe B (H_2O 2 h) mit zerlaufender Oberfläche.

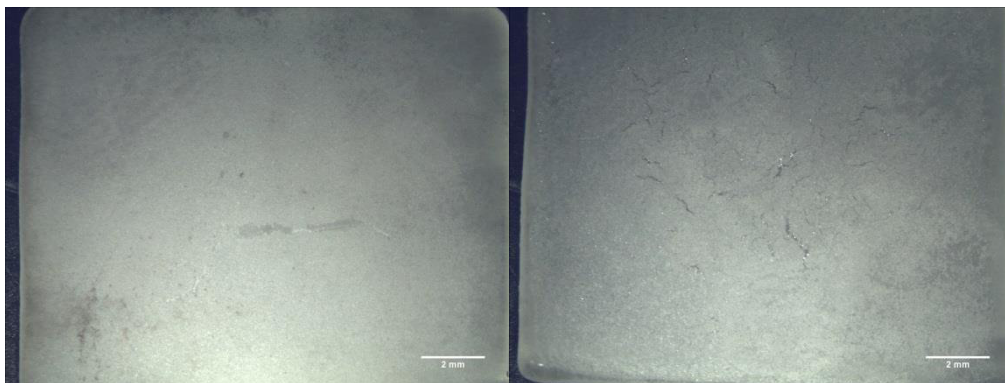


Abbildung 21: Probe F2 und I2 (LiCl 6 h und 16 h) mit kompakter Schicht mit wenigen Unebenheiten und minimalen Verfärbungen.

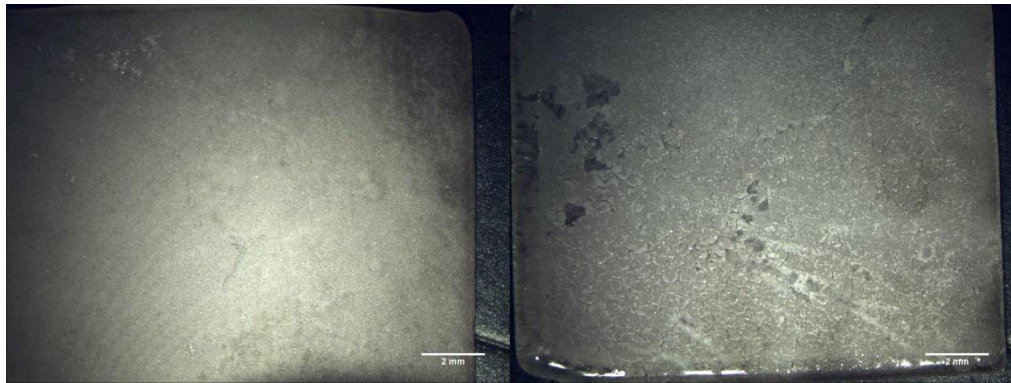


Abbildung 22: Probe F und I (Betol Li-24 6 h und 16 h) mit Verfärbungen und Rissen.

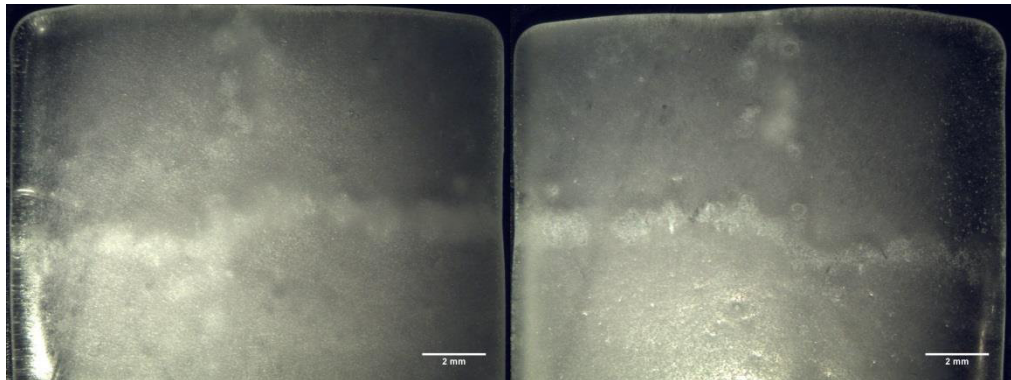


Abbildung 23: Probe H von oben und unten (H₂O 16 h) mit Ränder zerlaufendem Rand sind und einer Schicht mit einer speziellen Form (Angelschnur).

Die weiteren Proben, die alle mit LiCl bei unterschiedlichen Korrosionszeiten behandelt wurden, werden bei 820 °C für 60 s gesintert. Diese Proben unterscheiden sich optisch kaum von den Proben aus Abbildung 21 bis 24. Weiterhin wurden 3 Proben bei 820 °C mit einer Haltezeit von 10, 30 und 60 min lang gesintert. Natürlich ist damit zu rechnen, dass diese Proben zerlaufen. Dennoch ist eine Verdichtung der Oberfläche zu erwarten. Es ist tatsächlich eine kompakte und dickere Oberfläche entstanden. Die Proben sind jedoch nach 60 min deformiert.



Abbildung 24: Deformierte Probe nach 60-minütiger Sinterung. Maße der Probe : 11,75 mm × 10,3 mm × 1,83 mm.

4.3 Tempern

Nach der Temperung sollte eine optische Veränderung der Proben erkannt werden. Das 7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glas, welches als Orientierung dienen sollte, wurde zuerst getempert. Dieses Glas wurde so verwendet, wie es nach der Sinterung und nach dem Tempern fest wurde. Wie in der Abbildung 26 zu erkennen ist, konnte eine milchige Trübung nach der Temperung erkannt werden. Diese Trübung entsteht in erster Linie durch die Lichtstreuung am Glas. Das bedeutet, dass wahrscheinlich eine Entmischung stattgefunden hat.



Abbildung 25: 7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glas vor und nach der Temperung mit Trübung. Der Block besitzt die Maße von 25,10 mm×17,40 mm×14,41 mm.

In der Abbildung 27 ist eine Probe (Behandlung mit LiCl für 16 h) nach der Temperung des 15/30/55 Na-B-Si-Glases zu erkennen. Auch hier war eine leichte Trübung zu sehen. Ob diese Proben wirklich entmischt sind, liefern die Ergebnisse der REM Untersuchungen. Für die Proben, die alle mit LiCl behandelt, aber unterschiedlichen Korrosionszeiten von 16, 48 und 72 h ausgesetzt wurden, werden bei den Temperversuchen Haltezeiten von 2, 4 und 8 h festgelegt. Mit einer Erhöhung dieser Zeit soll eine Begünstigung der Entmischung gegeben werden.

Sämtliche Glasplättchen sind nach dieser Temperung etwas trüber als die anderen Proben und weisen einige Helligkeitsunterschiede auf der Oberfläche auf.

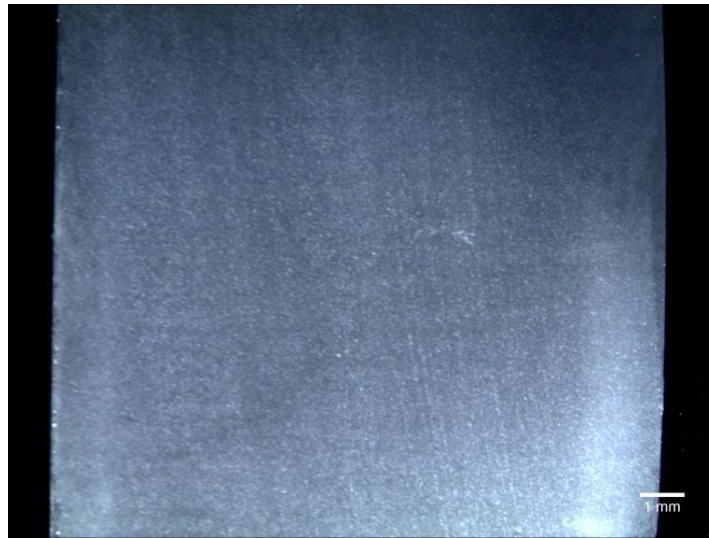


Abbildung 26:15/30/55 Na-B-Si-Glas nach der Temperung.

4.4 REM-Untersuchungen

4.4.1 7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glas

Nach der Extrahierung wurden für die ersten Untersuchungen die Proben des 7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glases ausgewählt, um die Oberfläche auf poröse Strukturen zu untersuchen. In der Abbildung 28 ist eine Porosität sichtbar. Die Probe stammt von dem Referenzglas und wurde für 24 h mit einer Temperatur von 600 °C getempert. Die anschließende Extrahierung mit 3 N HCL dauerte 120 min. Bei einer Vergrößerung kann sogar die Größe der Poren anhand des Maßstabes bis zu 1 µm abgeschätzt werden. Die anderen Proben, die 30 und 60 min lang extrahiert wurden, wiesen ebenfalls eine Porosität auf. Sie unterschieden sich in ihrer Oberfläche somit kaum.

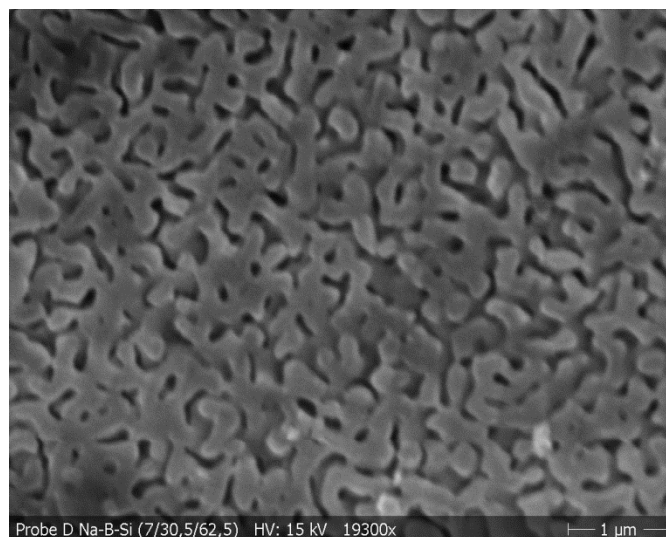


Abbildung 27:7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glas mit Porensystem. Nach 30-minütiger Extrahierung.

Bei der Abbildung 29 handelt es sich um den Randbereich einer gebrochenen Probe. Es sollte untersucht werden, wie weit die Porosität in das Glasinnere gelangt war. Rechnerisch wurde eine Korrosionstiefe von ca. 99 μm bestimmt (Anlage Teil 1.2). Anhand dieser Aufnahme kann mittels des Maßstabes erkannt werden, dass die Porosität bis zu ein paar Dutzend Mikrometern in die Glasprobe eindringt.

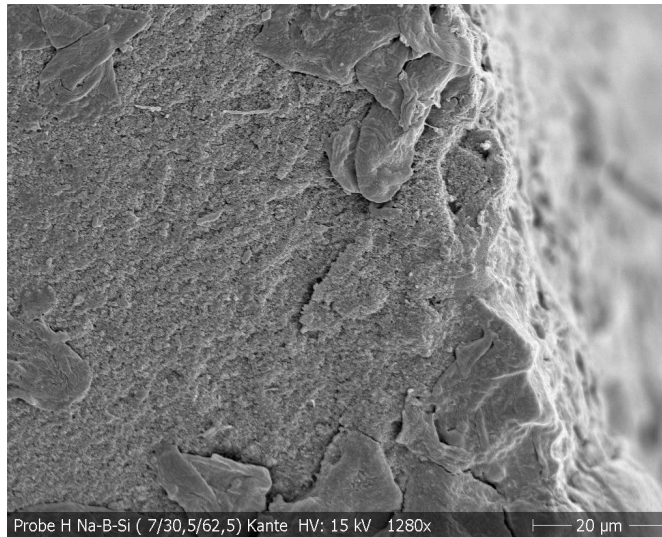


Abbildung 29: Gebrochene Probe des 7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glases.

4.4.2 15/30/55 Na-B-Si-Glas

In diesem Unterkapitel werden die Proben des 15/30/55 Na-B-Si-Glases untersucht. Für die 4 Proben sind folgende Details bekannt:

- Probe H mit dest. Wasser. Korrosion für 16 h
- Probe F mit LiCl .Korrosion für 6 h
- Probe I mit LiCl. Korrosion für 16 h
- Probe F mit Betol Li-24. Korrosion für 16 h

Die Abbildung 30 zeigt eine Vergrößerung der Probe H. Diese wurde mit dest. Wasser korrodiert und anschließend bei 820 °C mit einer Haltezeit von 30 s gesintert. Die Parameter des Temperns betrugen 600 °C und 60 min. Nach dem Tempern wurde die Probe mit 3 N HCL 10 min lang behandelt. Die Oberfläche zeigt keine porösen Strukturen, was darauf hinweist, dass es keine Entmischung gegeben hat bzw. die Phasenseparation nicht erfolgt ist. Bis auf einige winzige Bruchstücke, die aufgrund der Abtragung mittels Elektronenstrahl entstanden sein können, erscheint die Oberfläche nahezu glatt und kompakt.

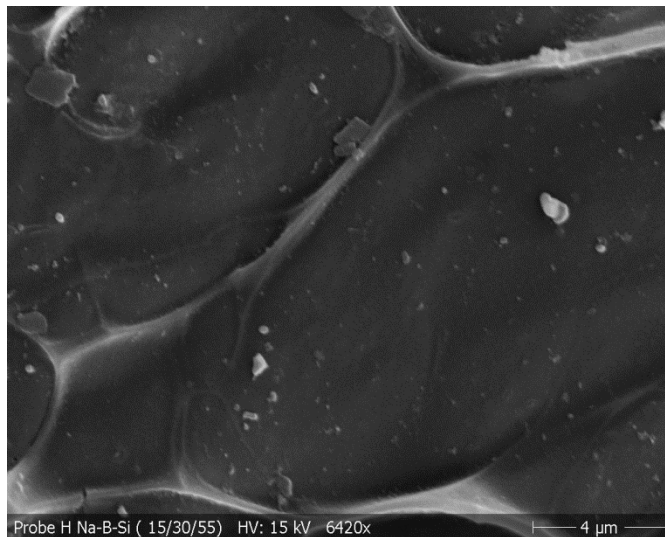


Abbildung 28:Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 16-stündiger Korrosion mit dest. Wasser.

Die Abbildung 31 stellt eine Probe nach der Korrosion mit LiCl dar. Die Parameter für das Tempern und für die Extrahierung wurden dabei nicht verändert. Bei der Sinterung wurde lediglich die Haltezeit von 30 s auf 60 s erhöht. Die Probe F zeigt bei dieser Vergrößerung ebenfalls eine relativ glatte Oberfläche. Bis auf einige kleine Löcher, die durch den Elektronenstrahl oder durch äußere mechanische Einwirkungen entstanden sein können, weist diese keine weiteren porösen Strukturen auf.

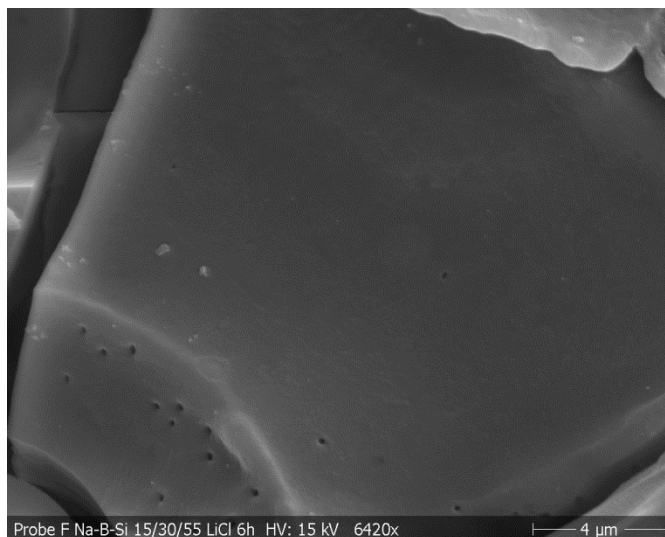


Abbildung 29:Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 6-stündiger Korrosion mit LiCl.

Auch bei dieser Probe in Abbildung 32 wurden die Parameter für die Sinterung, des Temperns und der Extrahierung nicht verändert. Aber auf dieser Abbildung ist eine Porosität bei dieser Vergrößerung zu erkennen. Die Größe der Poren kann durch den Maßstab von 1 μm ungefähr abgeschätzt werden. Eine weitere Vergrößerung könnte zur genaueren Abschätzung der Porengröße dienen. Da aber äußere Einflüsse wie Magnetfelder das REM zu sehr beeinflussen und diese zu Abbildungsfehlern führen, war diese Vergrößerung das Maximum.

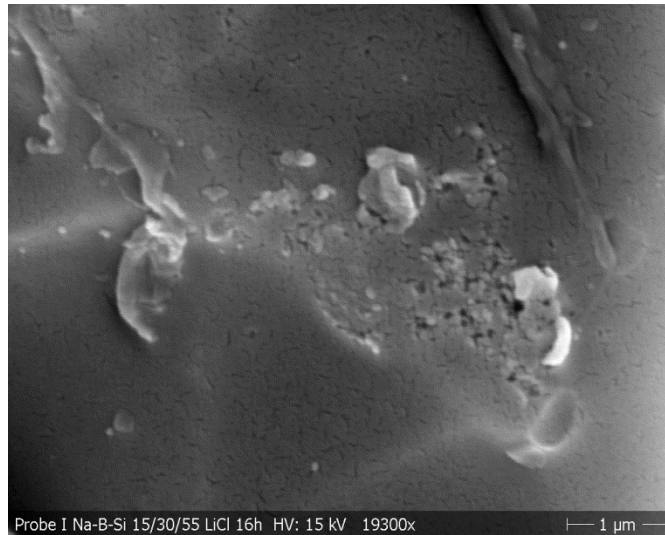


Abbildung 30: Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 16-stündiger Korrosion mit LiCl mit poröser Struktur.

In der Abbildung 33 ist eine Probe, die mit der Lithium-Wasserglaslösung behandelt wurde, zu erkennen. Es hat sich eine Struktur über die Oberfläche gelegt. Da das Betol-Li-24 schon einen Anteil an Silicium von 23,95 % enthält, könnten sich Anteile (zum Beispiel Silicium) auf die Oberfläche gelegt haben. Poröse Strukturen sind jedoch nicht zu beobachten.

Erneut sind einige Löcher zu erkennen, welche aber die eigentliche erwünschte Porosität nicht genau kennzeichnen.

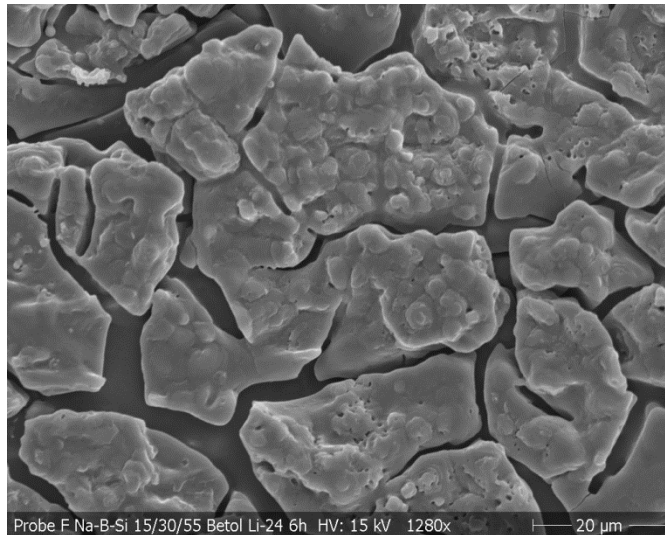


Abbildung 31: Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 16-stündiger Korrosion mit Lithium-Wasserglas.

Zusammenfassend kann man sagen, dass bei einer Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases die gewünschte Porosität mit der REM-Untersuchung nachgewiesen werden konnte. Diese Probe wurde mit LiCl für 16 h korrodiert, bei 820 °C für 60 s gesintert und bei 600 °C für 60 min getempert. Aus diesem Grund werden weitere 27 Proben hergestellt und mit LiCl behandelt.

4.4.3 Gebrochene Proben des 15/30/55 Na-B-Si-Glases

In diesem Abschnitt sind die gebrochenen Proben dargestellt. Die Glasplättchen wurden alle mit LiCl behandelt und die Korrosionszeiten betrugen 16, 48 und 72 h. Die Parameter für die Sinterung blieben bei 820 °C mit einer Haltezeit von 60 s. Die Parameter für die Temperung betrugen 2, 4 und 8 h. Nach der Extrahierung wurden die Proben aufgebrochen, um die Eindringtiefe der porösen Strukturen und nicht die poröse Oberfläche an sich zu untersuchen.

Die Abbildung 34 liefert den Randbereich einer gebrochenen Probe. Diese Probe wurde für 8 h getempert. Hier ist lediglich eine poröse Oberfläche zu erkennen, ansonsten ist die Bruchfläche glatt, und die Porosität ist nicht bis in das Probeninnere gelangt.

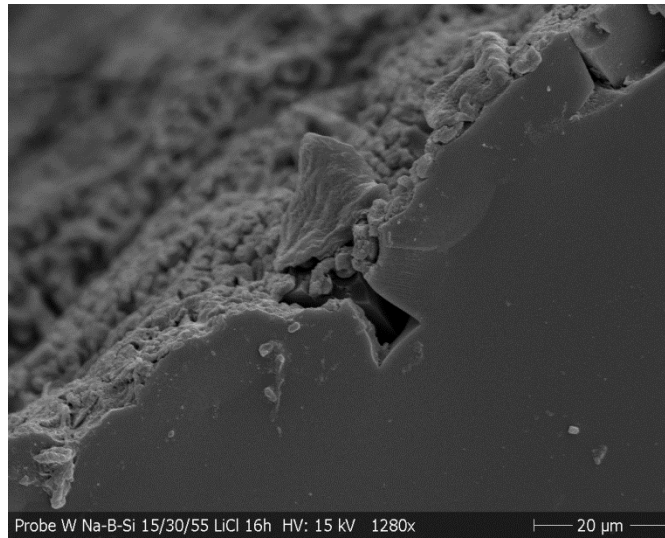


Abbildung 32: Gebrochene Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 16-stündiger Korrosion mit LiCl.

Auch in der Abbildung 35 ist ersichtlich, dass keine Entmischung stattgefunden hat. Es kann deutlich zwischen der Oberfläche und dem Probeninneren differenziert werden. Die Bruchstelle ist nahezu glatt und weist keine porösen Strukturen auf. Anhand der REM-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Oberfläche nicht mit dem Glasinneren verbunden ist. Es wird vermutet, dass es beim Sintern zu keiner Verdichtung der Probe kam. Eventuell reichte die Haltezeit nicht aus, um eine Kompaktheit zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurden drei weitere Proben mit LiCl für 16 h korrodiert und die Haltezeiten für die Sinterversuche erhöht.

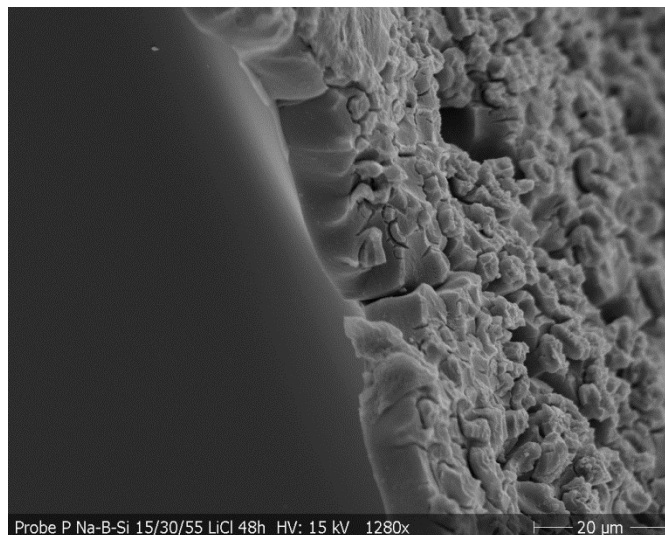


Abbildung 33: Gebrochene Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 48-stündiger Korrosion mit LiCl und 8-stündiger Temperung.

Durch die Ergebnisse aus den Abbildungen 34 und 35 werden drei weitere Proben, die mit LiCl für 16 h korrodiert wurden, ausgewählt. Diese drei Proben werden bei den Sinterversuchen längeren Haltezeiten ausgesetzt.

Die Parameter für das nachfolgende Tempern lauten für alle drei Proben:

- $T_T = 600\text{ °C}$
- $t_{H,T} = 60\text{ min}$

Bei der Aufnahme 36 der Probe, die 60 min lang gesintert wurde, ist ersichtlich, dass einige Krater durch die Behandlungen ins Glasinnere gelangt sind und die Oberfläche sich mit dem Probeninneren verbunden hat. Eine weitere Vergrößerung der Abbildung könnte eine Abschätzung des Kraterdurchmessers liefern.

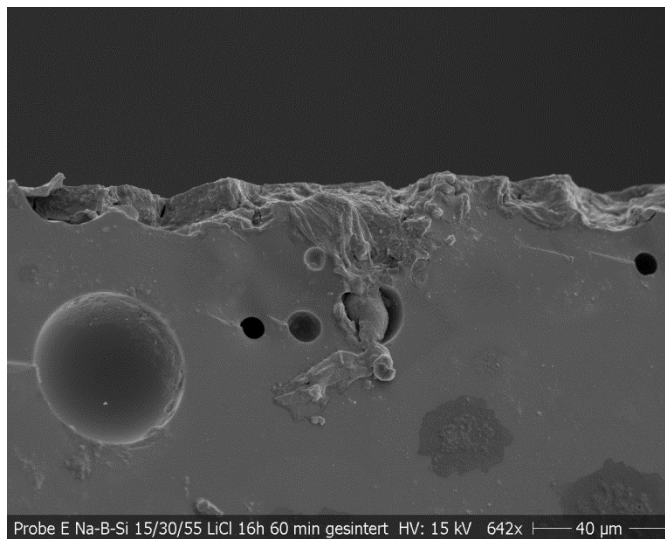


Abbildung 34: Gebrochene Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach 16-stündiger Korrosion mit LiCl und 60-minütiger Sinterung.

Die Vergrößerung in Abbildung 37 zeigt einen Krater im Probeninneren mit porösen Strukturen. Anhand des Maßstabes von 4 µm kann ein Durchmesser von ca. 10 µm abgeschätzt werden.

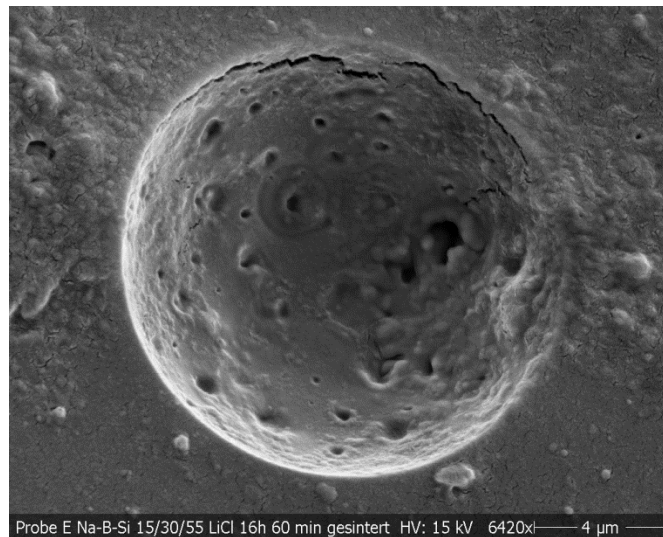


Abbildung 35: Vergrößerung der gebrochenen Probe nach 16-stündiger Korrosion mit LiCl und 60-minütiger Sinterung.

Auf der Abbildung 38 ist die aufgebrochene Probe, die für 30 min gesintert wurde, sichtbar. Hier kann deutlich erkannt werden, dass die Oberfläche mit dem Probeninneren verbunden ist und sich einige Krater auf der Bruchstelle gebildet haben.

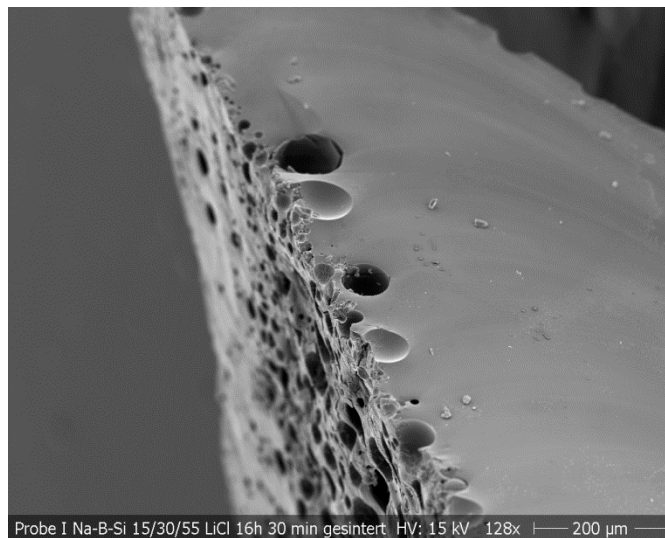


Abbildung 36: Gebrochene Probe des 15/30/55 Na-B-Si-Glases nach-16 stündiger Korrosion mit LiCl und 30-minütiger Sinterung.

Die REM-Untersuchungen haben ergeben, dass eine Verlängerung der Haltezeit bei den Sinterversuchen zu einer besseren Glättung der Oberfläche geführt hat. Die Oberfläche ist mit dem Glasinneren verbunden und einige poröse Strukturen haben sich bis ins Probeninnere gebildet. Somit kann nun eine Quecksilber-Intrusion zur Bestimmung des Porensystems auf der Oberfläche durchgeführt werden.

4.4.4 Quecksilber-Intrusion

In diesem Abschnitt soll die Porenstruktur ausgewählter Proben hinsichtlich der Porenverteilung, des mittleren Porendurchmessers und der Porosität diskutiert werden. Für die Messung wurden fünf Proben, bei denen ein Porensystem vermutet wird, ausgewählt:

1. 7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glas; 30 min extrahiert.
2. 15/30/55 Na-B-Si-Glas; 16 h mit LiCl korrodiert; für 30 s bei 820 °C gesintert; für 60 min bei 600 °C getempert.
3. 15/30/55 Na-B-Si-Glas; 16 h mit LiCl korrodiert; für 60 min bei 820 °C gesintert; für 60 min bei 600 °C getempert.
4. 15/30/55 Na-B-Si-Glas; 16 h mit LiCl korrodiert; für 30 min bei 820 °C gesintert; für 60 min bei 600 °C getempert.
5. 15/30/55 Na-B-Si-Glas 15/30/55; 4 d mit destilliertem Wasser korrodiert; für 60 s bei 800 °C gesintert; 60 min bei 600 °C getempert.

Die Dauer und Art der Extrahierung ist bei allen Proben gleich. Sie wurden 10 min mit 3 N HCL extrahiert. Die Porosität kann mithilfe der nachfolgenden Gleichung berechnet werden. Eine Herleitung dieser Gleichung findet sich im Anhang.

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + \frac{1}{\rho_G}}$$

(V_p = Spezifisches Porenvolumen, also das Gesamtvolumen der Poren pro Gramm; ρ_G = Gerüstichte)

Das Gerät zur Porositätsmessung lieferte folgende Ergebnisse:

Tabelle 1: Ergebnisse der Hg-Intrusions-Messungen.

Probe	Mittlerer Porendurchmesser $d_p(\text{nm})$	Spezifisches Porenvolumen $V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	Spezifische Oberfläche(m^2/g)	Porosität ε in %	Gerüstichte $\rho_G(\text{g}/\text{cm}^3)$
1	31	0,078	15,1	12,4	1,58
2	11	0,010	3,8	2,7	2,68
3	6	0,021	4,3	6,5	3,10
4	3720,6	0,063	3,9	7,7	1,21
5	23	0,017	4,1	4,1	2,40

In der Abbildung 39 sind die Drücke zu erkennen, die aufgebracht werden müssen, um das Quecksilber in die Poren zu pressen.

Da nicht das gesamte Quecksilber aus den Poren hinausgelangen kann, geht die obere Kurve nicht gegen 0. Anhand der Differenz dieser beiden Kurven kann man schließen, dass es sich bei der Form der Poren bei allen Proben um eine Flaschenhalsform handelt.

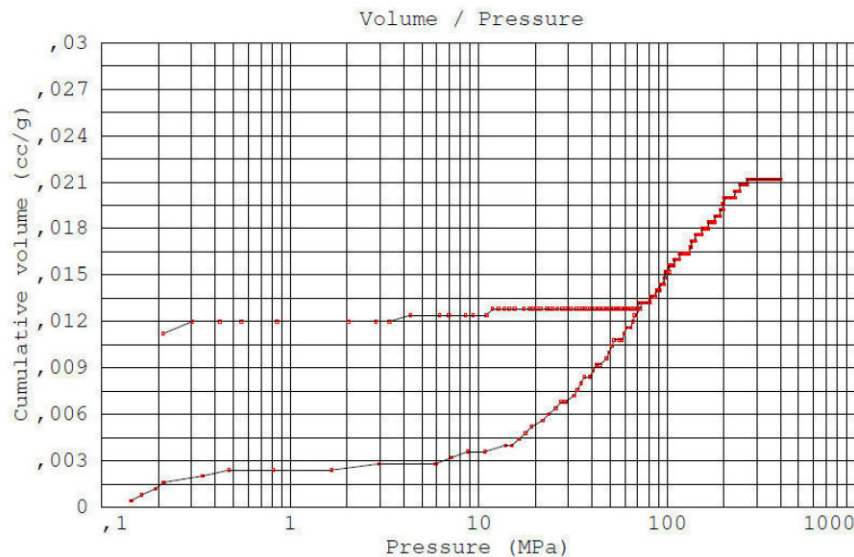


Abbildung 39: Kumulatives Volumen und Druck für das Hineinpressen des Quecksilbers. Die untere Kurve steht für die Intrusion und die obere für die Extrusion

Anhand der Messungen (Abbildung 40 bis 43) kann festgestellt werden, dass bei allen Proben ein Porensystem vorhanden ist. Jedoch ist dieses System auf die Oberfläche beschränkt, was das geringe spezifische Porenvolumen bei allen Proben zeigt. Den größten mittleren Porendurchmesser weist Probe 4 auf. Die Verfahren, mit denen die Probe 4 behandelt wurde, zeigten schon in den REM-Untersuchungen (Abbildung 32), dass sich größere Poren tatsächlich gebildet haben. Die Probe 3 neigte zu einer Ausbildung von Poren mit einem geringeren mittleren Porendurchmesser, als die Probe 4. Somit kann abgeleitet werden, dass eine Sinterungszeit von 30 min einen größeren Porendurchmesser bewirkt. Es besteht die Möglichkeit, dass es auch durch äußere Umwelteinflüsse zu diesen größeren Porendurchmessern gekommen ist. Darunter zählen z.B. mechanische oder chemische Einflüsse. Da aber alle Proben in einem Vakuumgefäß gelagert wurden, ist dies eher unwahrscheinlich. Durch die lange Sinterung ist es zu einer großen Verdichtung der Probe 3 gekommen. Deswegen weist die Probe 3 die größte Gerüstichte auf.

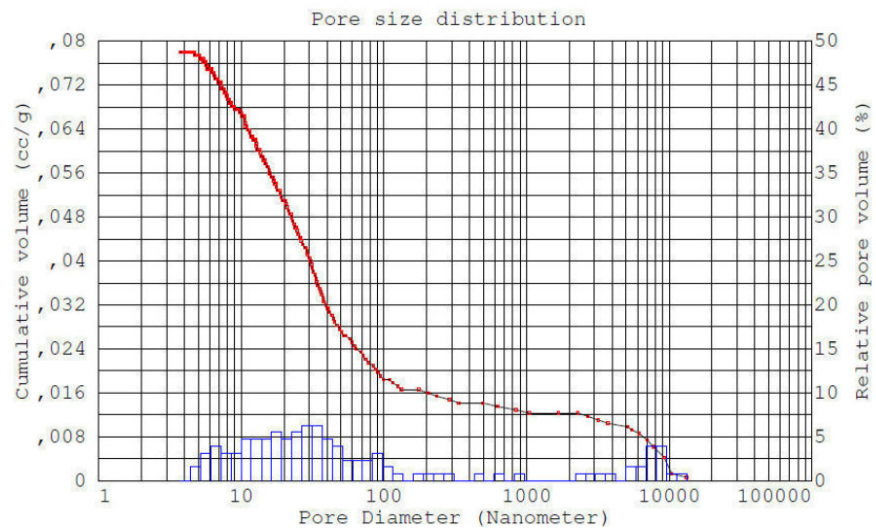


Abbildung 37: Kumulatives Porenvolumen und Porenradienverteilung der Probe 1.

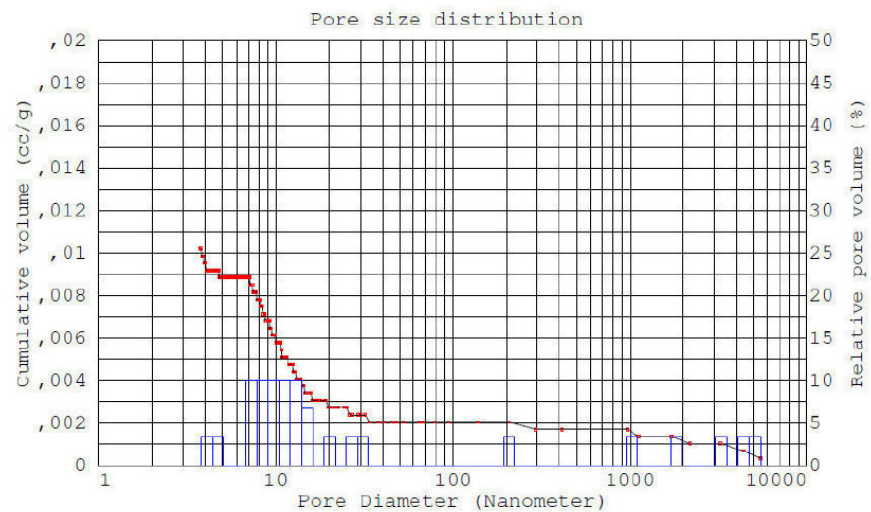


Abbildung 38: Kumulatives Porenvolumen und Porenradienverteilung der Probe 2.

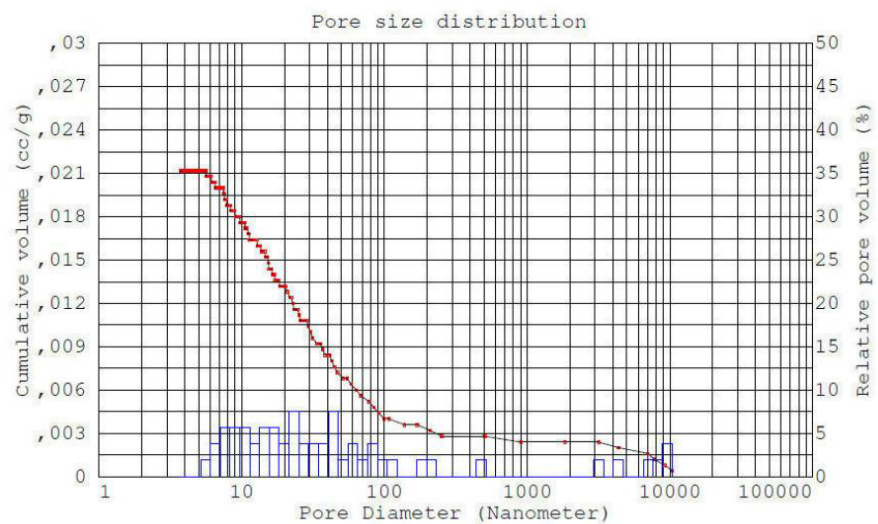


Abbildung 39: Kumulatives Porenvolumen und Porenradienverteilung der Probe 3.

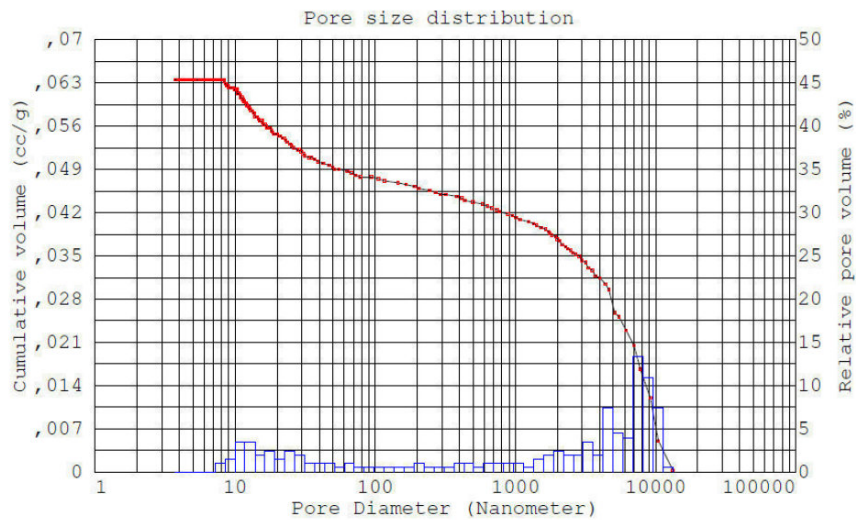


Abbildung 40:Kumulatives Porenvolumen und Porenradienverteilung der Probe 4.

Die höchste Porosität im Nanometerbereich ist bei der Probe 1 zu verzeichnen. Sie weist laut Tabelle 1 das größte kumulative Porenvolumen auf. Da diese Probe eine andere Zusammensetzung an Natrium, Bor und Silicium besitzt, war durch das Tempern und einer anschließenden Extrahierung mit 3 N HCl deutlich, dass sich poröse Strukturen auf der Oberfläche dieser Proben bilden. Möchte man nun eine höhere Porosität erreichen, müsste die Extrahierungszeit gegebenenfalls erhöht werden, damit mehrere Anteile des feindispersen SiO_2 herausgelöst werden können.

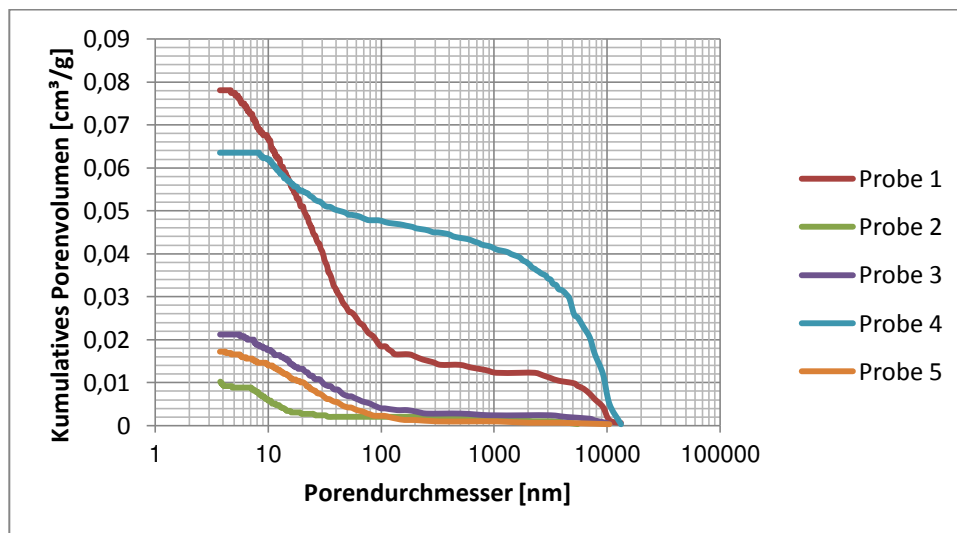


Abbildung 41:Diagramm mit Kumulativen Porenvolumen und Porendurchmesser der Proben.

5 Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das spezielle 15/30/55 Natriumborosilicatglas zur Bildung von porösen Strukturen neigen kann. Dabei ist es wichtig, die Parameter der einzelnen Behandlungsverfahren so zu optimieren, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Porosität auf der Oberfläche gegeben ist. Es wurden zwei Natriumborosilicatgläser mit der Zusammensetzung nahe des VYCOR-Bereiches hergestellt. Eines der Gläser diente als Referenz bzw. zur Orientierung. Das zweite Glas wurde anhand des Phasendiagrammes so gewählt, dass es bei den Temperaturbehandlungen nicht entmischt und durch Korrosion einen gewissen Anteil an Ionen herauslöst, um in die Mischungslücke (VYCOR Bereich) des Phasendiagrammes zu gelangen, wo es sich dann entmischt. Nach der Fertigung des Glases wurden die Korrosionsmedien destilliertes Wasser, LiCl und die Lithium-Wasserglaslösung von der Firma Wöllner ausgewählt. Im ersten Experimentierteil fand man heraus, dass nach der 16-stündigen Korrosion mit LiCl und den nachfolgenden Temperaturbehandlungen die Proben eine poröse Oberfläche aufwiesen. Aus diesem Grund wurde im zweiten Teil ausschließlich auf die Behandlung mit LiCl geachtet. Lediglich die Korrosionszeiten variierten. Die nachfolgenden REM-Untersuchungen lieferten bei den aufgebrochenen Proben keinen erwarteten Erfolg. Es wurde festgestellt, dass die Oberfläche nicht mit dem Glasinneren verbunden war. Daher wurden längere Sinterungszeiten angestrebt, um das unerwünschte Ergebnis zu beseitigen. Nach der Optimierung der Haltezeiten beim Sintern lieferten die REM-Aufnahmen die gewünschte Glättung und eine Vereinigung der Oberfläche mit dem Glasinneren. Die nachfolgenden REM Untersuchungen sowie die Quecksilber-Intrusion zeigten, dass sich tatsächlich eine Porosität, nach den in der Arbeit vorgestellten Behandlungsverfahren, gebildet hat, die jedoch auf die Oberfläche beschränkt ist. Es konnten Aussagen über Porenstruktur hinsichtlich der Porenverteilung, des mittleren Porendurchmessers und der Porosität getroffen werden.

6 Ausblick

Eine weitere Verfolgung der Thematik ist anzustreben. Durch weitere Optimierungen ist es möglich, das Porensystem eventuell zu beeinflussen. Die Poren können durch geeignete Methoden verschoben werden. Möchte man nun die Porosität nicht nur auf die Oberfläche des Glases beschränken, wäre es ratsam, die Parameter der Temperaturbehandlungsverfahren so zu variieren, dass sich die poröse Strukturen bis tief in das Glasinnere ausbreiten. Diese Poren der Oberfläche können nun auf Funktion und Verhalten untersucht werden. Es soll untersucht werden, ob ein verbesserter Stofftransport durch die Poren bewirkt werden kann. Die porösen Glasmembranen können für die Sensorik verwendet werden. Durch die Einbringung eines zusätzlichen Makroporensystems ist es möglich, Makroporen mit Füllstoffen in Verbindung zu bringen und anschließend zu versintern. Bei diesem Prinzip wird Glaspulver mit einem Füllstoff definierter Korngröße unter Zusatz von Bindemitteln vermischt und zu einem Sinterrohling gepresst. In einem weiteren Schritt wird der Rohling zu einem kompakten, stabilen Monolithen versintert. Die Füllstoffe werden nach der Versinterung thermisch und chemisch entfernt. Durch die anschließende Phasenseparation und Extraktion wird ein zusätzliches Reaktionsporensystem in die Wände des Sinterglases eingebracht. Das Ergebnis sind zwei aufeinander aufbauende Porensysteme. Interessant wäre die Klärung der Frage, wie eine Zellkultur auf die Poren reagiert. Lagern sich diese in den Poren an oder wird das Porensystem umgangen? Da poröses Glas inert gegenüber Reaktionen des menschlichen Organismus ist, kann es als Träger für Katalysen verwendet werden. Dafür sind weitere Forschungen anzustreben.

Literatur

- [1] W. Vogel: Glaschemie, Springer, 1992.
- [2] D. Enke, W. S. F. Janowski: Porous glasses in the 21st century – a short review. In: Microporous and Mesoporous Materials 60, 2003.
- [3] D. Enke: Habilitation, Martin-Luther-Universität Halle, 2005.
- [4] W. Haller, D.H. Blackburn, F.E. Wagstaff, R.J. Charles: Metastable immiscibility surface in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. In: J. Amer. Ceram. Soc. 53, 1974.
- [5] H. Scholze: Glas Natur, Struktur und Eigenschaften, Springer, 1977.
- [6] DIN ISO 7884-8, Ausgabe 1987-12-15, „Glass-Viscosity and viscometric fixed Points-Part 8: Determination of (dilatometric) transformation temperature“.
- [7] J.Hansen, F.Beiner: Heterogene Gleichgewichte. Einführung in die Konstitutionslehre der Metallkunde, De Gruyter, 1974.
- [8] M.E. Nordberg, E. Martin: PROPERTIES OF SOME VYCOR-BRAND GLASSES ABSTRACT. Patent-Nr: US 2215039, 1934.
- [9] W.H. Zachariasen: Die Struktur der Gläser, Glastech.Ber., Seite 11, 120–123, 1933.
- [10] <http://www.laborundmore.de/archive/743472/Poroese-Glaeser.html>.
Letzter Besuch am 16.08.13.
- [11] O.S Molchanova: Steklo I Keramika (russ.), Seite 157–159, 1957.
- [12] B.E. Warren: Z. kristallogr. Mineralog. Petrogr., Seite 86, 349., 1933.
- [13] R. Haase: Thermodynamik der Mischphasen, Springer Verlag 1956, 302.
- [14] A. Hollemann, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter 2007.
- [15] Vorlesungsskript „Poröse Festkörper“ (Technische Chemie, 2009, Martin-Luther-Universität Halle).
- [16] T. Yazawa, F. Machida: J.Ceramics.Soc.Jpn.Int.Ed., 1988, 96, 18. International.
- [17] F.W. Giacobbe, E. Giacobbe (American Air Liquide, Inc., USA), Patent-Nr: US 20070151452, 2007
- [18] A. Petrella, V. Petruzzelli, T. Basile: Reactive and Functional Polymers, Seite 203 bis 209, 2010.
- [19] A. Tiboni, M.D.A. Coracini, E.R. Lima, P.H.G. Zabin: (2008). Evaluation of Porous Silica Glasses as Insect Pheromone Dispensers. Journal of the Brazilian Chemical Society. 1634-1640. 2008.

[20] Balamurugan A; Balossier G; Laurent-Maquin D; Pina S; Rebelo A H S; Faure J; Ferreira J M F: An in vitro biological and anti-bacterial study on a sol-gel derived silver-incorporated bioglass system.

Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials 2008; 24(10):1343-51.

[21] <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/526300>. Letzter Besuch am 20.08.2013

[22] J. Krogh-Moe: Journal of Non-Crystalline Solids, Energy and Length of the Boron-Oxygen Bond 1969. DOI number: 10.3891/acta.chem.scand.17-084

[23] T.Räßler : Praktikumsarbeit „Eigenschaften von Natriumborosilicatgläsern, Methoden zur Analysierung und Erzeugen einer Porosität auf der Oberfläche dieser Gläser“. HS-Mittweida 2013

Anlagen

Anlage 1 :Gleichungen/Herleitungen..... A-I

Anlage 2 : REM-Aufnahmen.....A-II

Anlage Teil 1 :Gleichungen/Herleitungen

1.1 Berechnung der Komponentenanteile des 15/30/55 Na-B-Si-Glases

Für SiO_2

Geg:

Ges: $m(\text{SiO}_2)$

55 Mol-% SiO_2

15 Mol-% Na_2O

30 Mol-% B_2O_3

$M(\text{SiO}_2) = 60,08 \text{ g/mol}$

$M(\text{B}_2\text{O}_3) = 69,62 \text{ g/mol}$

$M(\text{Na}_2\text{O}) = 61,98 \text{ g/mol}$

$$x_{wt} = \frac{55 \text{ Mol} - \% \times M_{\text{SiO}_2}}{(55 \text{ Mol} - \% \times M_{\text{SiO}_2}) + (30 \text{ Mol} - \% \times M_{\text{B}_2\text{O}_3}) + (15 \text{ Mol} - \% \times M_{\text{Na}_2\text{O}})}$$
$$x_{wt} = 52,264 \text{ M.} - \%$$

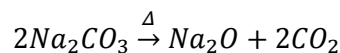
Es wird von einem 100 g Glasblock ausgegangen.

$$m(\text{SiO}_2) = \underline{\underline{52,264 \text{ g}}}$$

Analog für B_2O_3

$$x_{wt} = m(\text{B}_2\text{O}_3) = \underline{\underline{33,693 \text{ g}}}$$

Für die Erhaltung des Na_2O -Anteiles muss Na_2CO_3 eingewogen werden.



$$m(\text{Na}_2\text{O}) = \underline{\underline{14,7 \text{ g}}}$$

$$n(\text{Na}_2\text{O}) = m/M = \underline{\underline{0,237 \text{ mol}}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times n = \underline{\underline{25,122 \text{ g}}}$$

1.2 Korrosionstiefe

Mit dieser Herleitung soll die Dicke der abgetragenen Schicht berechnet werden. Diese Berechnung wurde für das 7/30,5/62,5 Na-B-Si-Glas aufgestellt. Die Maße des Probeplättchen wurden mithilfe eines Messschiebers aufgenommen und die Dichte bestimmt.

Geg:

$$m_1 = 0,5987 \text{ g}$$

$$m_2 = 0,5603 \text{ g}$$

$$\Delta m = 0,0384 \text{ g}$$

$$\rho = m_2/V = 2,02 \text{ g/cm}^3$$

$$l = 1,639 \text{ cm}$$

$$b = 1,658 \text{ cm}$$

$$h = 0,102 \text{ cm}$$

$$A_0 = 6,39 \text{ cm}^2$$

$$V = 0,277 \text{ cm}^3$$

Berechnung:

$$\Delta V = \Delta m / \rho = 0,0190 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V / A_0 = d = 0,0297 \text{ cm}$$

$$\frac{x}{0,0297 \text{ cm}} = \frac{10000}{1}$$

Annahme $\rightarrow 29,7 \text{ } \mu\text{m} = 30 \text{ } \%$

$$\frac{100}{30 \text{ } \%} = \frac{x}{29,7 \text{ } \mu\text{m}}$$

$$\frac{100}{30 \text{ } \%} \times 29,7 \text{ } \mu\text{m} = 99 \text{ } \mu\text{m}$$

Das heißt, dass 99 μm der Oberfläche durch die Extrahierung abgetragen wurde.

Prinzipiell gilt diese Vorgehensweise auch für das 15/30/55 Na-B-Si-Glas. Natürlich variieren dabei die geometrischen Parameter der jeweiligen Glasplättchen.

1.3 Porosität

Die Porosität ist nach der folgenden Gleichung als Verhältnis des spezifischen Porenvolumens V_p zum spezifischen Kornvolumen V_K definiert:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_K}$$

Das spezifische Kornvolumen setzt sich aus spezifischem Porenvolumen und spezifischem Gerüstvolumen zusammen:

$$V_K = V_P + V_G$$

Das spezifische Gerüstvolumen ist die reziproke Gerüstdichte ρ_G :

$$V_G = \frac{1}{\rho_G}$$

Durch die Kombination dieser Gleichungen, erhält man die folgende Beziehung, mit der die Porosität bestimmt werden kann:

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V_P + \frac{1}{\rho_G}}$$

Anlage Teil 2: REM-Aufnahmen

Probe mit 6 h H₂O-Behandlung

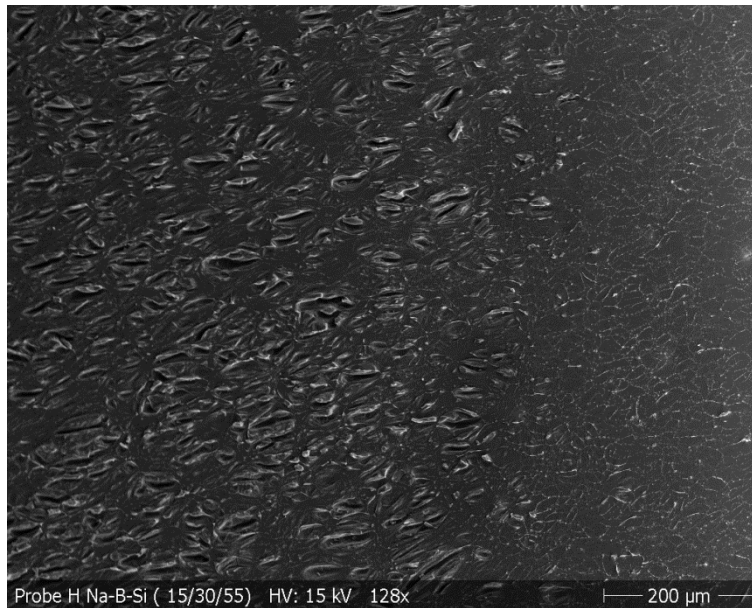


Abbildung 42: ca. 100-fache Vergrößerung der Probe mit 6-stündiger H₂O-Behandlung.

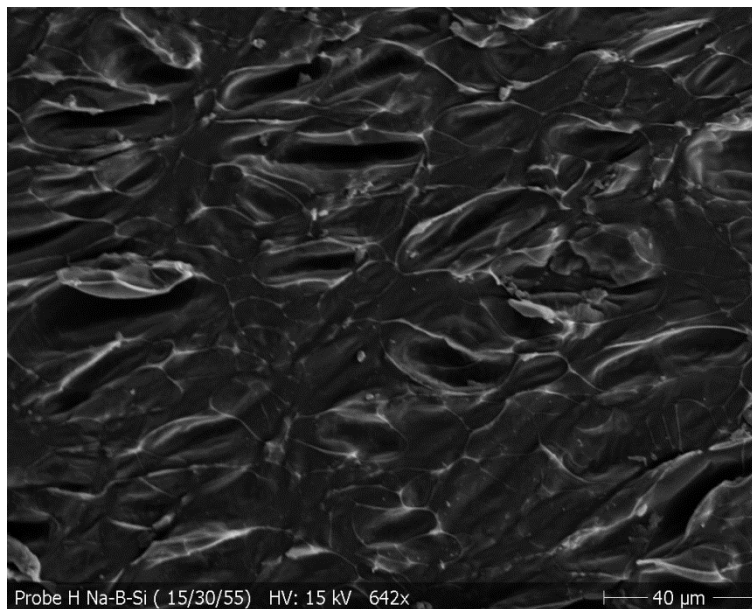


Abbildung 43: ca. 500-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger H₂O-Behandlung.

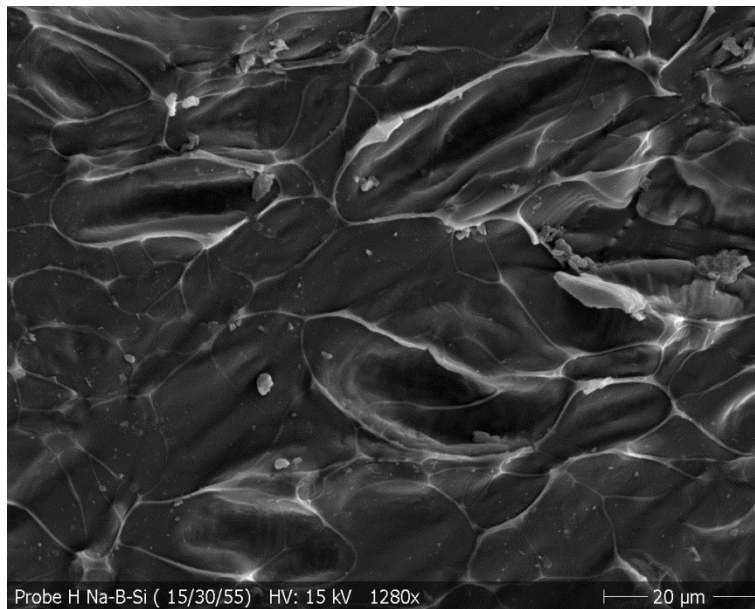


Abbildung 44:ca. 1000-fache Vergrößerung der Probe mit 6-stündiger H₂O-Behandlung.

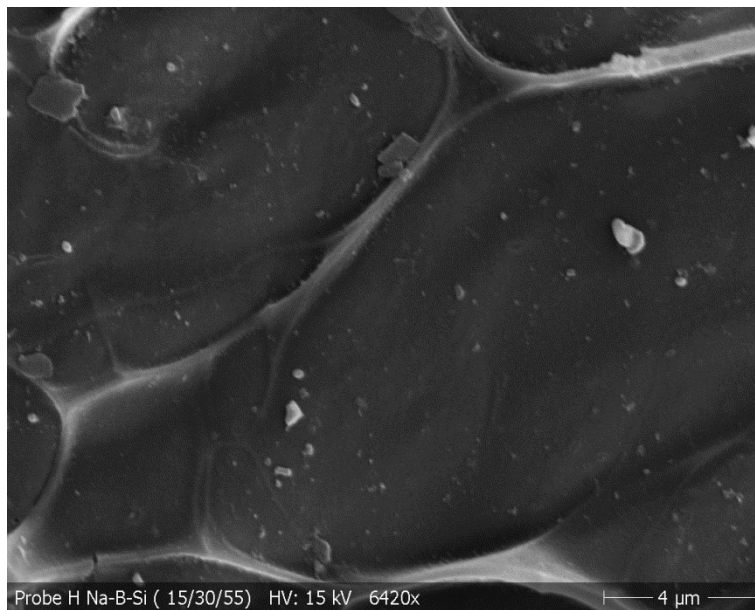


Abbildung 45:ca. 5000-fache Vergrößerung der Probe mit 6-stündiger H₂O-Behandlung.

Probe mit 6 h LiCl-Behandlung

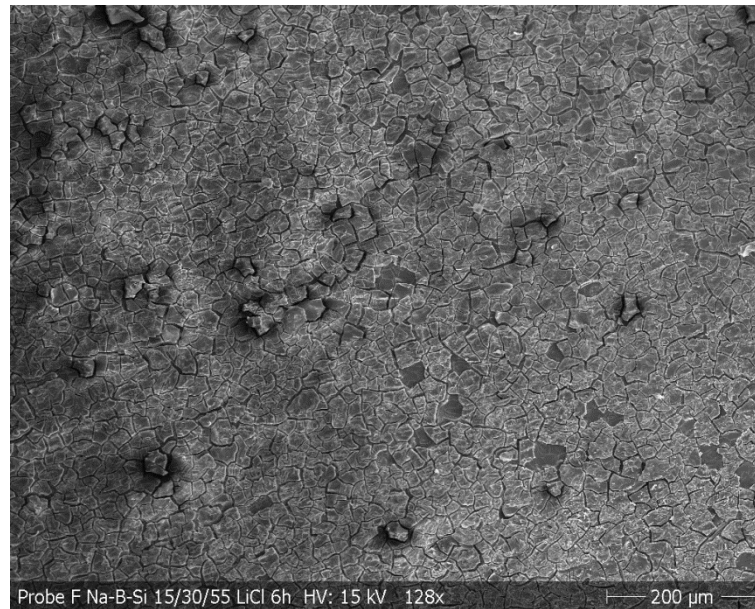


Abbildung 49: ca. 100-fache Vergrößerung der Probe mit 6-stündiger LiCl-Behandlung.

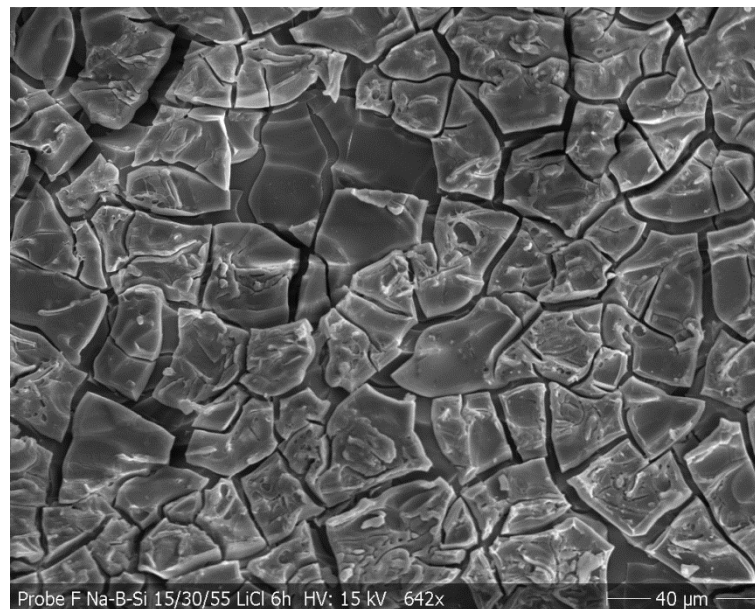


Abbildung 46: ca. 500-fache Vergrößerung der Probe mit 6-stündiger LiCl-Behandlung.

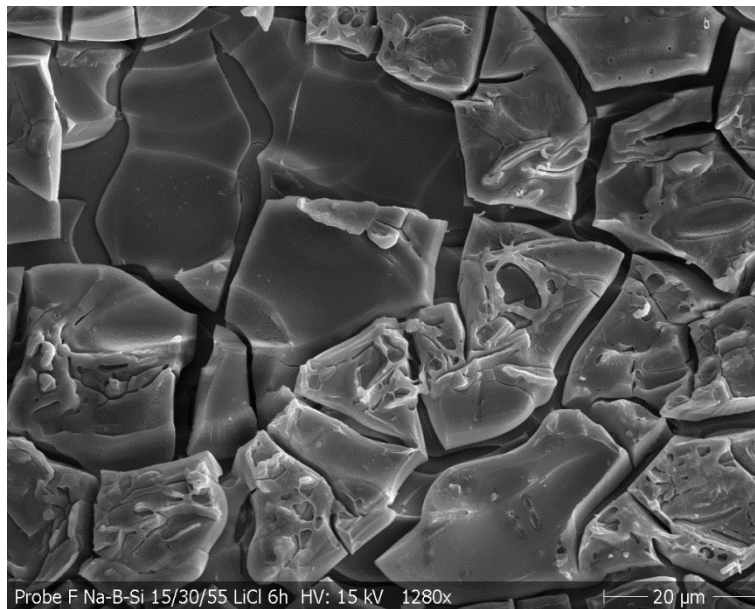


Abbildung 47:ca. 1000-fache Vergrößerung der Probe mit 6-stündiger LiCl-Behandlung.

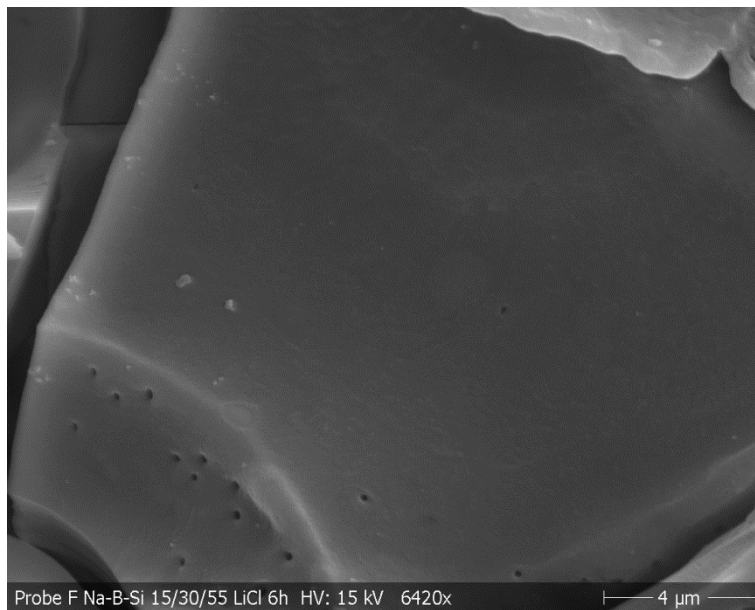


Abbildung 48:ca. 5000-fache Vergrößerung der Probe mit 6-stündiger LiCl-Behandlung.

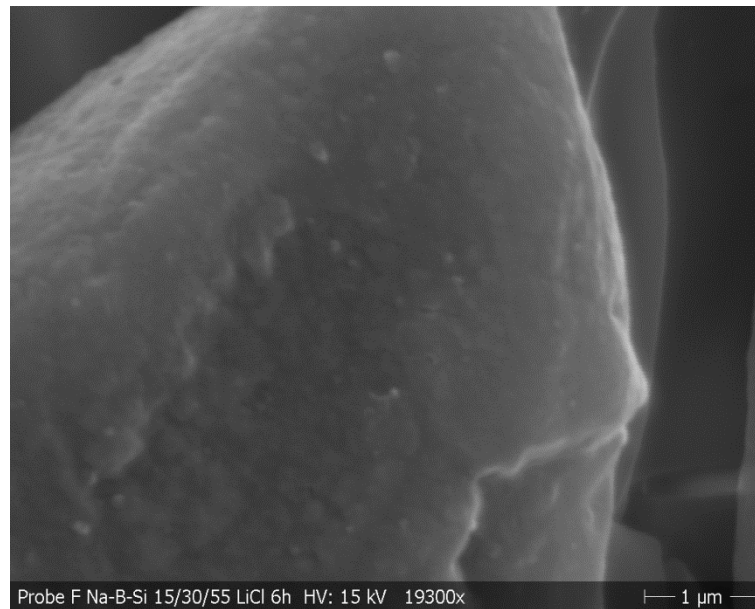


Abbildung 49: ca. 20000-fache Vergrößerung der Probe mit 6-stündiger LiCl-Behandlung.

Probe mit 16 h LiCl-Behandlung

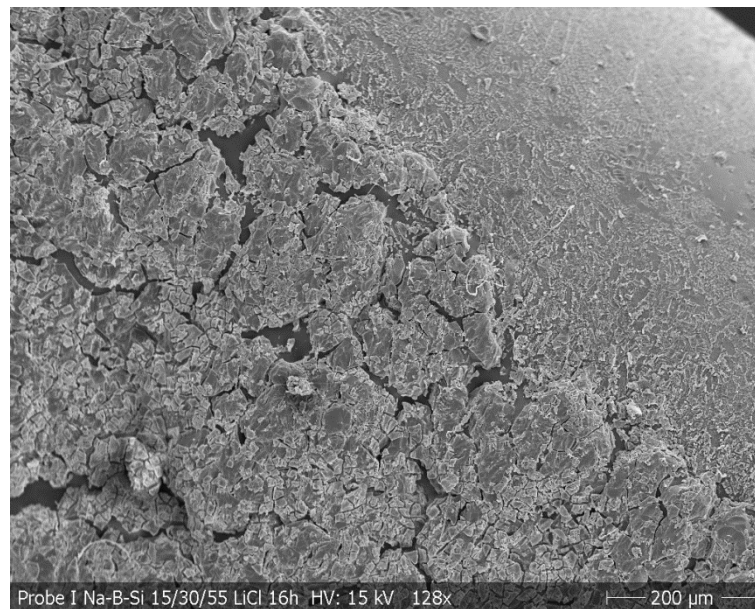


Abbildung 50: ca. 100-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger LiCl-Behandlung. Randbereich.

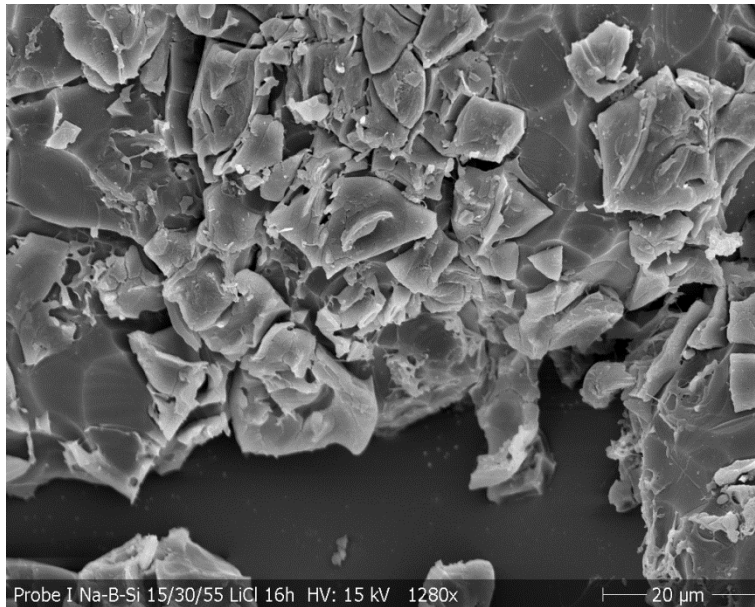


Abbildung 51:ca. 1000-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger LiCl-Behandlung. Mittig.

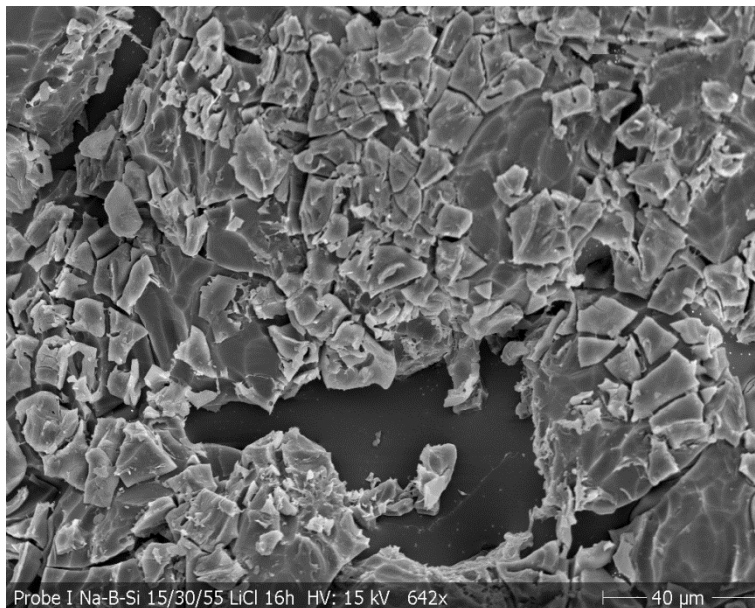


Abbildung 52:ca. 500-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger LiCl-Behandlung.

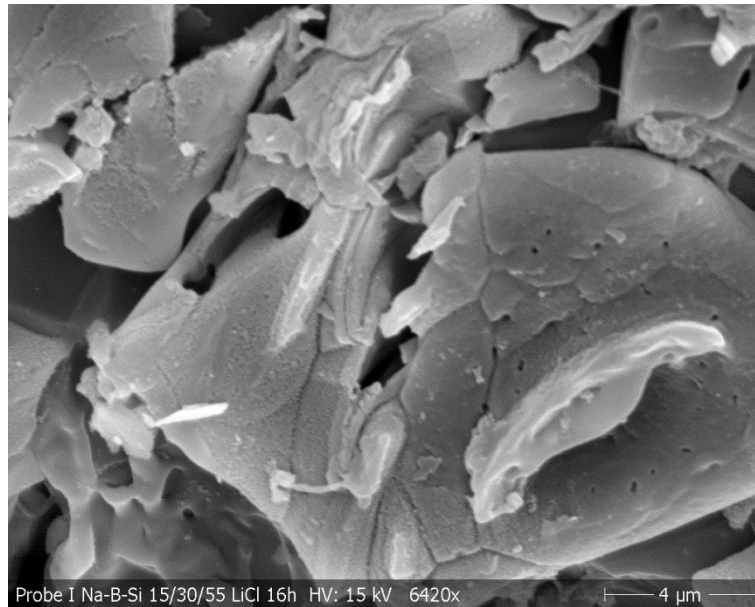


Abbildung 53:ca. 5000-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger LiCl-Behandlung.



Abbildung 54:ca. 20000-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger LiCl-Behandlung.

Probe mit 6 h Betol Li-24-Behandlung

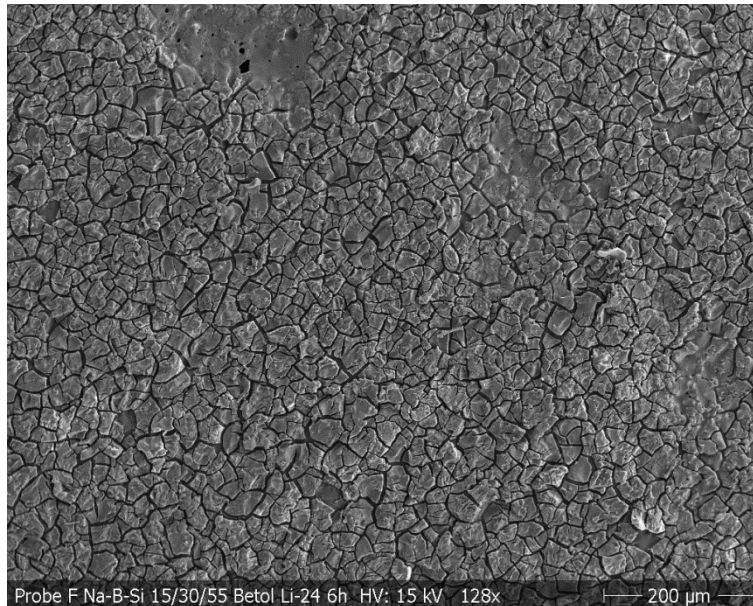


Abbildung 59: ca. 100-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger Betol Li-24-Behandlung. Mittig.

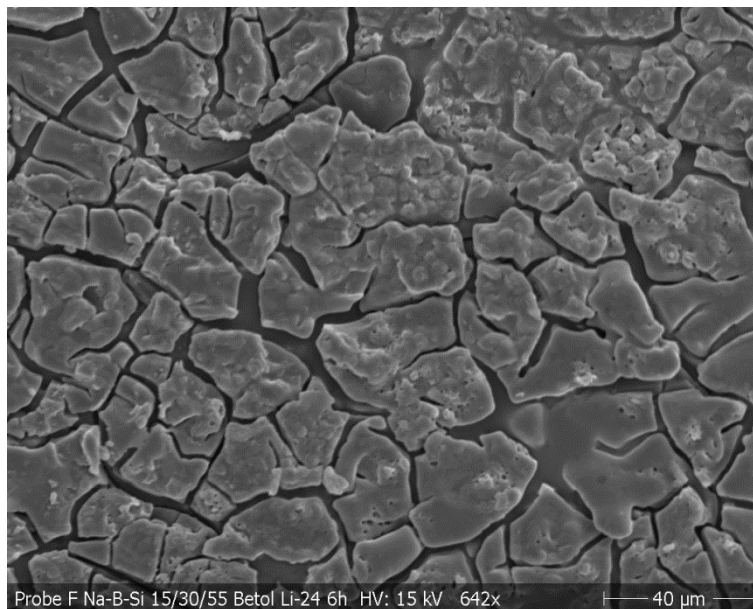


Abbildung 55: ca. 500-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger Betol Li-24-Behandlung.

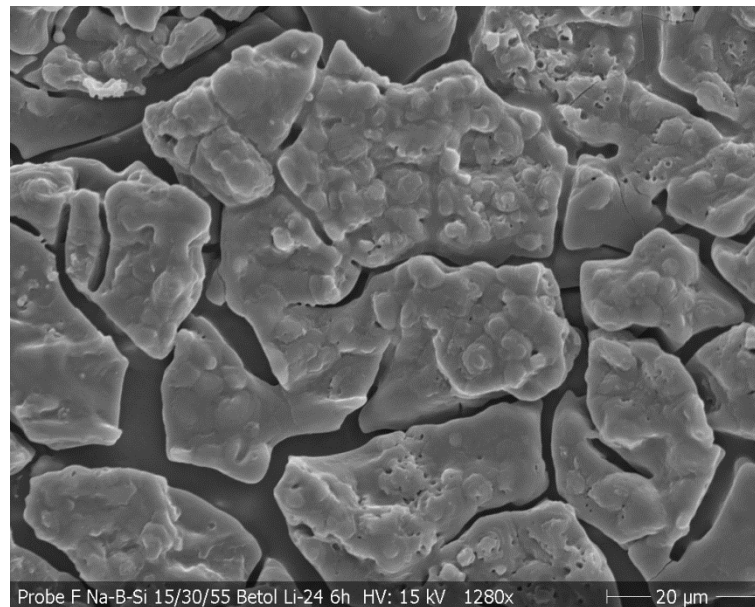


Abbildung 56: ca. 1000-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger Betol Li-24-Behandlung.

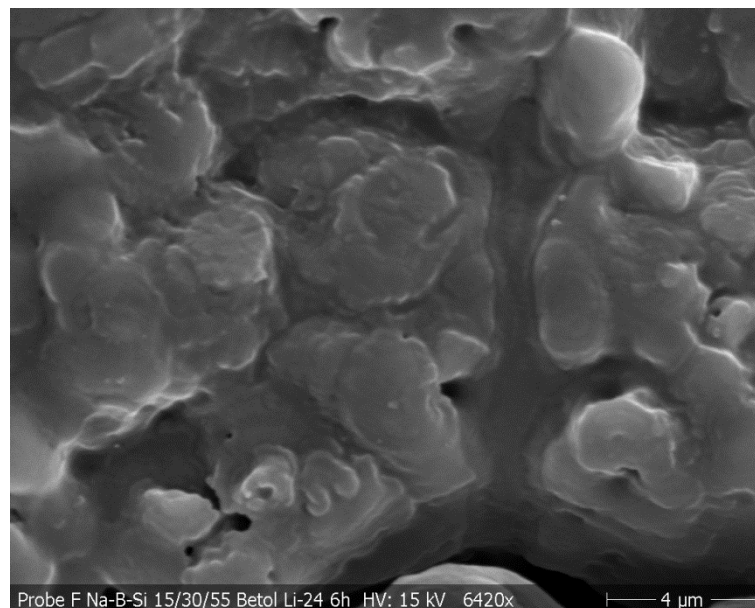


Abbildung 57: ca. 5000-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger Betol Li-24-Behandlung.

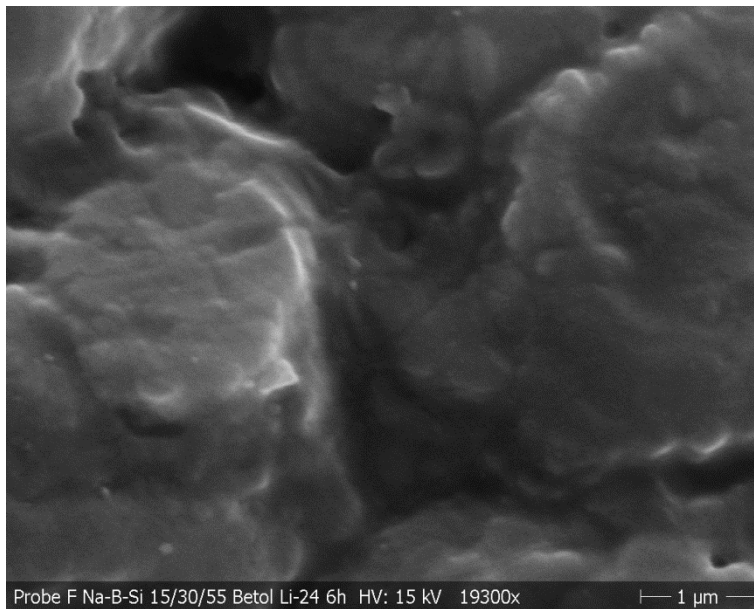


Abbildung 58:ca. 20000-fache Vergrößerung der Probe mit 16-stündiger Betol Li-24-Behandlung.

Probe des Na-B-Si-Glases mit 7/30,5/62,5

Probe mit Extrahierung über 30 min

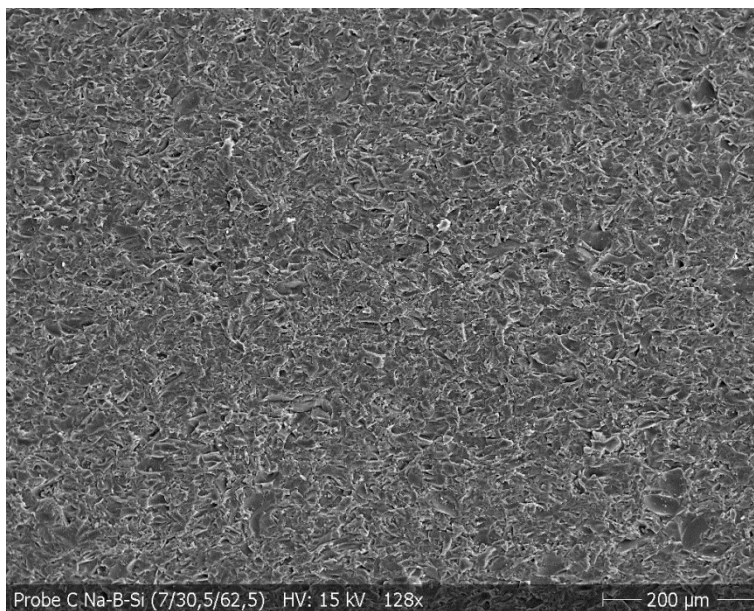


Abbildung 59:ca. 100-fache Vergrößerung der Probe mit 30-minütiger HCL-Extrahierung. Mittig.

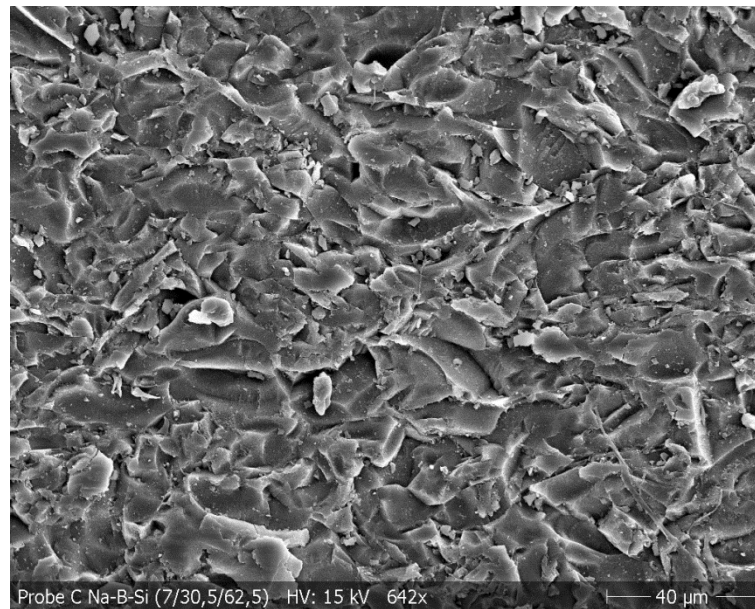


Abbildung 60: ca. 500-fache Vergrößerung der Probe mit 30-minütiger HCL-Extrahierung.

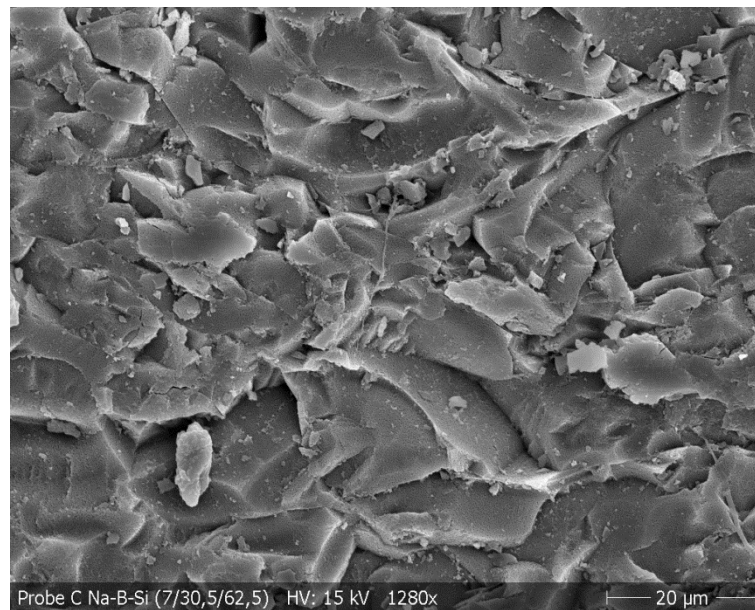


Abbildung 61: ca. 1000-fache Vergrößerung der Probe mit 30-minütiger HCL-Extrahierung.



Abbildung 62:ca. 5000-fache Vergrößerung der Probe mit 30-minütiger HCL-Extrahierung.

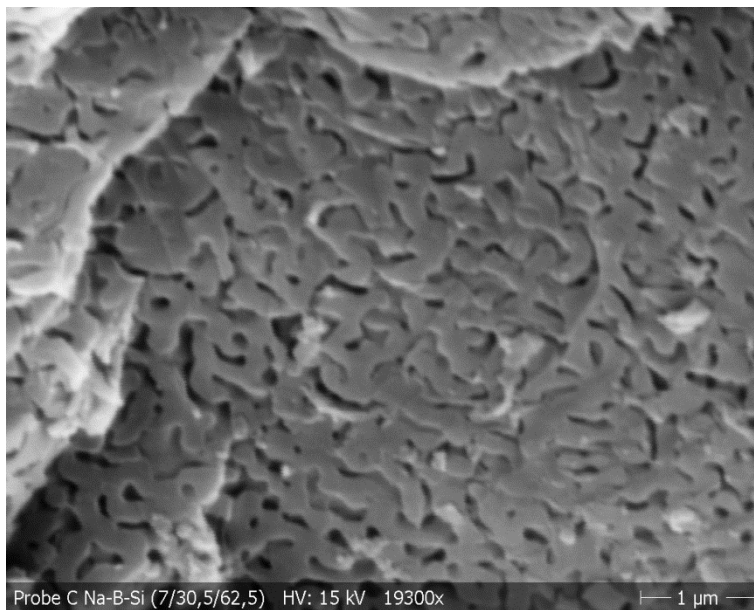


Abbildung 63:ca. 20000-fache Vergrößerung der Probe mit 30-minütiger HCL-Extrahierung.

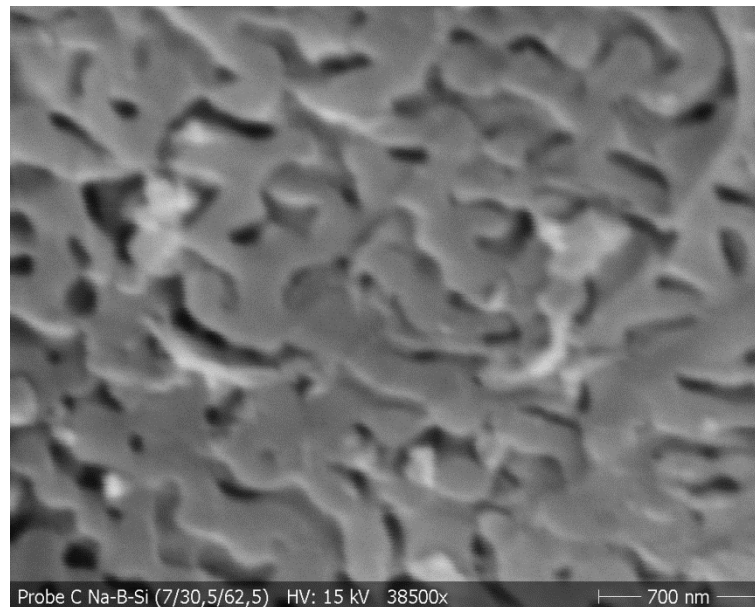


Abbildung 69: ca. 40000-fache Vergrößerung der Probe mit 30-minütiger HCL-Extrahierung.

Probe mit Extrahierung über 60 min



Abbildung 64: ca. 100-fache Vergrößerung der Probe mit 60-minütiger HCL-Extrahierung. Bruchstelle.

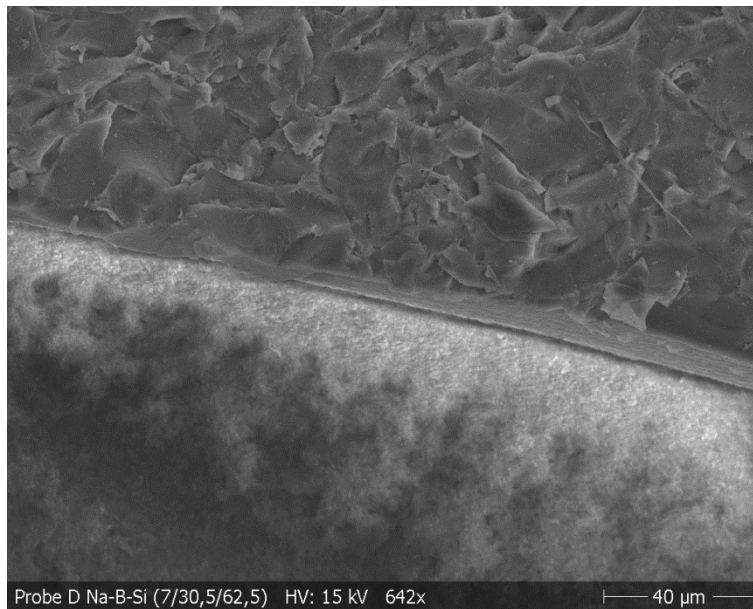


Abbildung 65:ca. 500-fache Vergrößerung der Probe mit 60-minütiger HCL-Extrahierung.

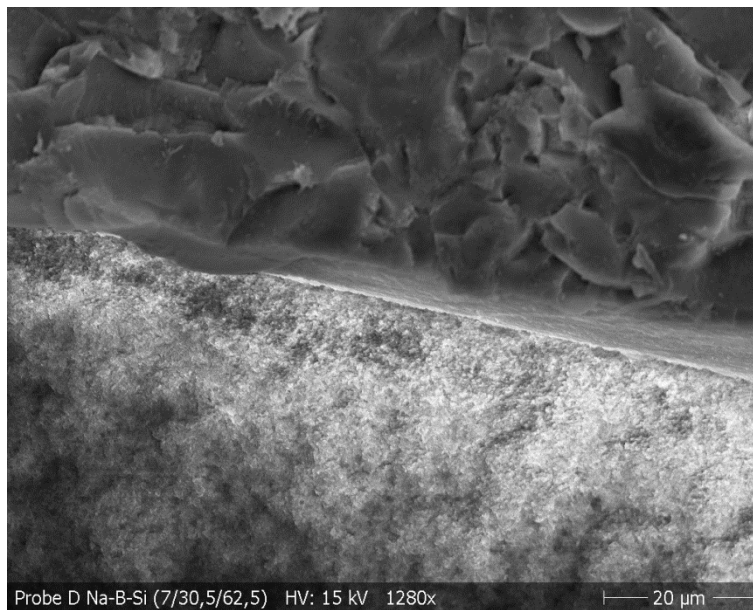


Abbildung 66:ca. 1000-fache Vergrößerung der Probe mit 60-minütiger HCL-Extrahierung.



Abbildung 67:ca. 5000-fache Vergrößerung der Probe mit 60-minütiger HCL-Extrahierung.

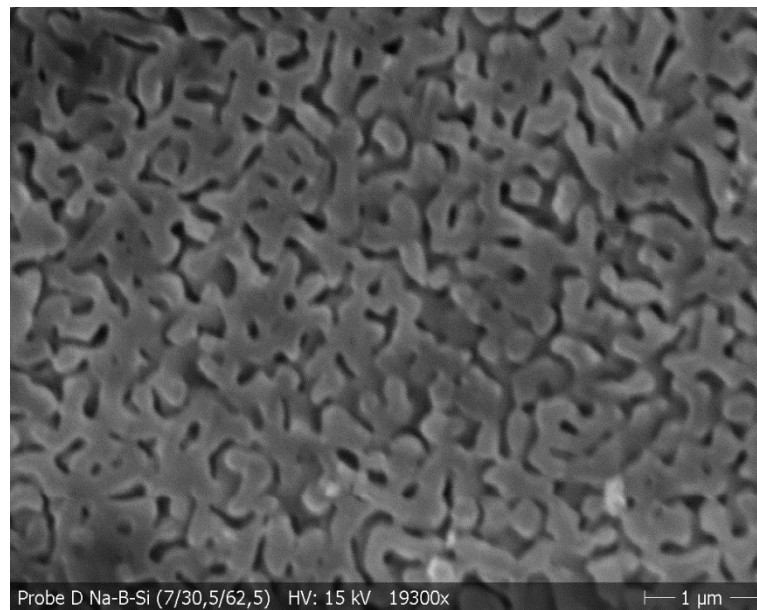


Abbildung 68:ca. 20000-fache Vergrößerung der Probe mit 60-minütiger HCL-Extrahierung.

Probe mit Extrahierung über 120 min



Abbildung 69: ca.30-fache Vergrößerung der Probe mit 120-minütiger HCL-Extrahierung. Bruchstelle.

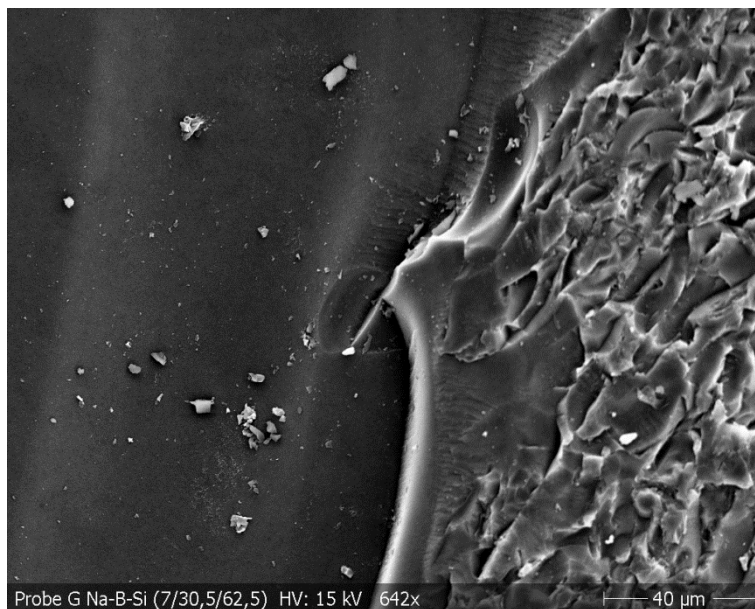


Abbildung 70: ca.500-fache Vergrößerung der Probe mit 120-minütiger HCL-Extrahierung.

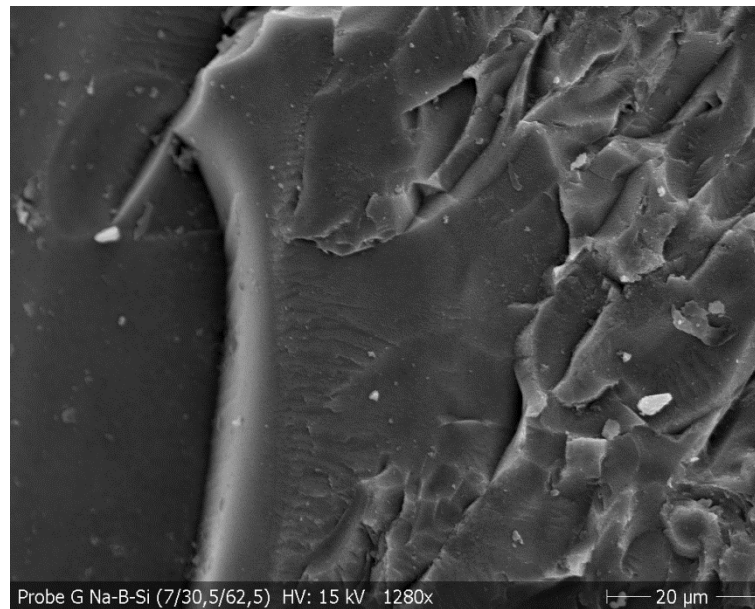


Abbildung 71: ca. 1000-fache Vergrößerung der Probe mit 120-minütiger HCL-Extrahierung.



Abbildung 72: ca. 5000-fache Vergrößerung der Probe mit 120-minütiger HCL-Extrahierung.

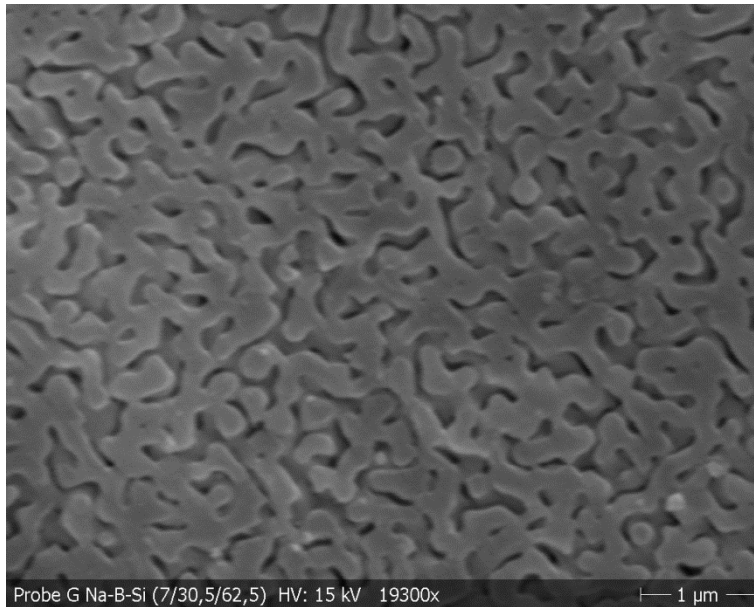


Abbildung 79:ca. 20000-fache Vergrößerung der Probe mit 120-minütiger HCL-Extrahierung.

Aufgebrochene Probe mit Extrahierung über 120 min

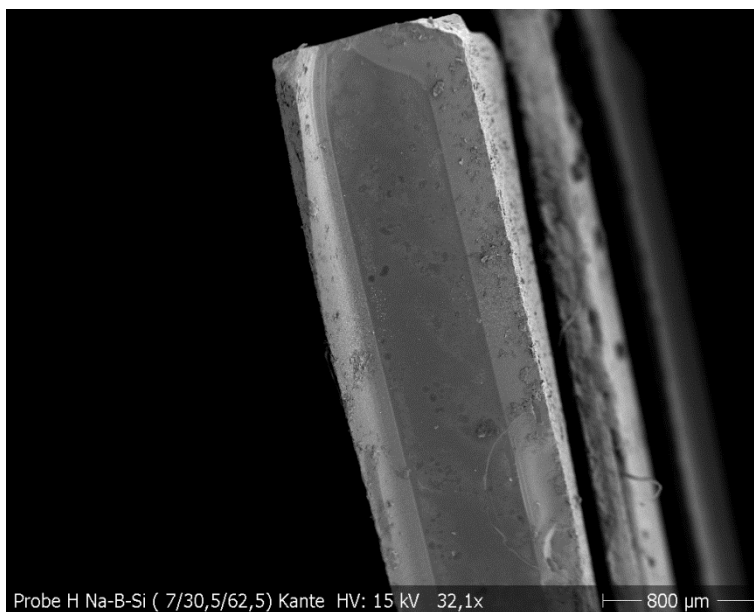


Abbildung 73:ca. 30-fache Vergrößerung der aufgebrochenen Probe mit 120-minütiger HCL-Extrahierung. Bruchstelle.

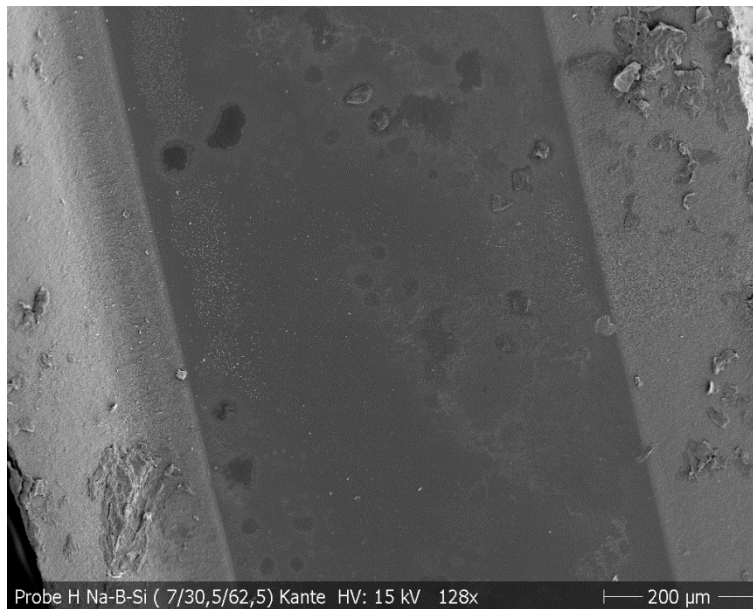


Abbildung 74: ca. 100-fache Vergrößerung der aufgebrochenen Probe mit 120-minütiger HCL-Extrahierung.

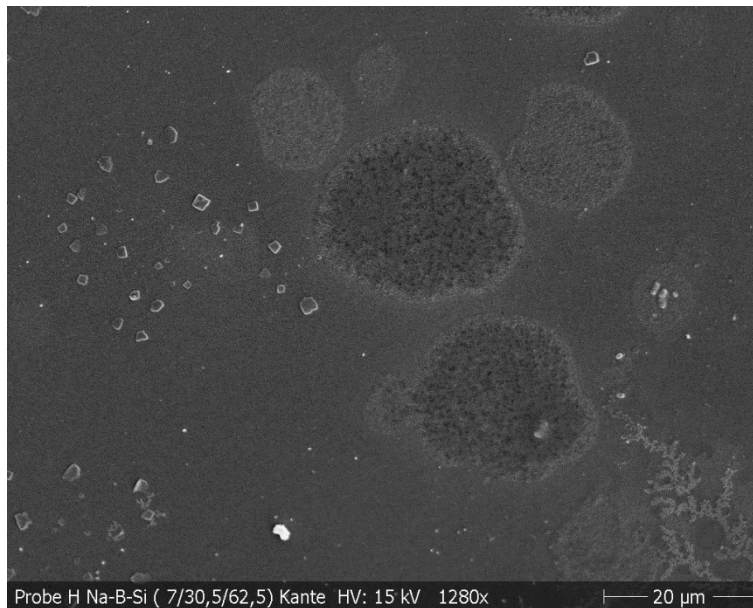


Abbildung 75: ca. 10000-fache Vergrößerung der aufgebrochenen Probe mit 120-minütiger HCL-Extrahierung.

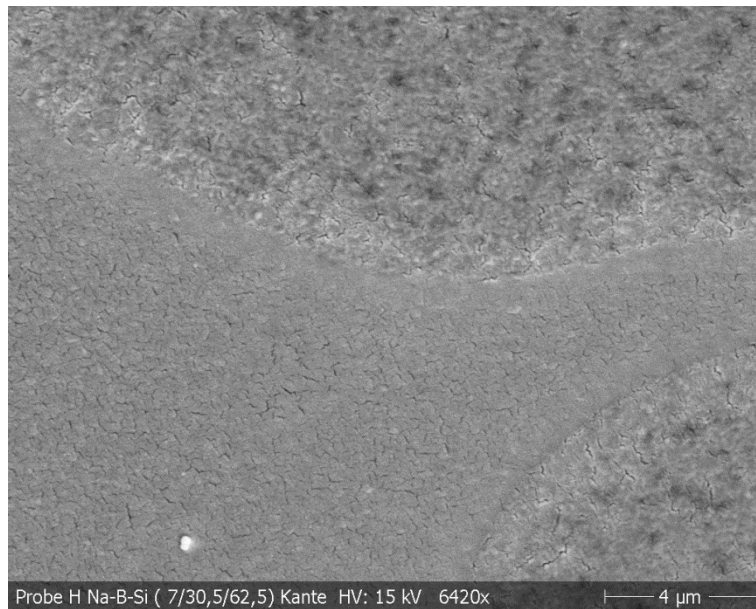


Abbildung 76:ca. 5000-fache Vergrößerung der aufgebrochenen Probe mit 120-minütiger HCL-Extrahierung.

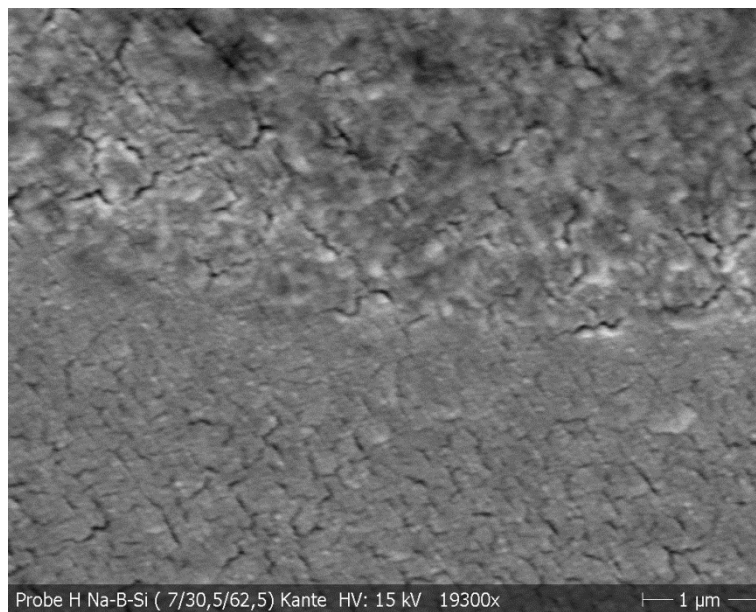


Abbildung 77:ca. 20000-fache Vergrößerung der aufgebrochenen Probe mit 120-minütiger HCL-Extrahierung.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 30.09.13

Tobias Räßler